ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

современные проблемы

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

современные проблемы

1983

Под общей редакцией академика Я М КОЛОТЫРКИНА



МОСКВА «ХИМИЯ» 1983

УДК 541.1(047)

Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник./Под ред. акад. Я. М. Колотыркина. — М.: Химия, 1983. — 224 с., ил.

Это третья книга (первая вышла в 1980 г.) ежегодного издания, обобщающего современные достижения физикохимии. Она состоит из нескольких обзоров, посвященных фундаментальным исследованиям, связанным с новой техникой и с новой технологией: горение в волновом самораспространяющемся режиме; новый бессеребряный фотографический процесс, основанный на фотохимическом инициировании фазовых превращений; явление суперионной проводимости, присущее особому состоянию кристаллического вещества (проблема твердых электролитов); влияние поверхностно-активных сред на механические свойства твердых тел, используемое как для промышленной обработки материалов, так и для объяснения крупномасштабных геологических процессов. Другая группа обзоров посвящена общим вопросам теории, в том числе квантовой химии и термодинамике.

Предназначена для научных работников и специалистов химической промышленности. Полезна преподавателям вузов, аспирантам и студентам старших курсов.

224 с., 21 табл., 39 рис., 567 литературных ссылок.

Редакционная коллегия

Х. С. Багдасарьян, В. С. Багоцкий, М. В. Базилевский, А. Л. Бучаченко, И. В. Верещинский (заместитель председателя), **П. М. Зоркий, Я. М. Колотыркин** (председатель), **Н. П. Мостовенко** (ответственный секретарь), **Ю. А. Пентин, О. М. Полторак, С. Я. Пшежецкий, А. И. Русанов, А. И. Шатенштейн.**

$Ф\frac{1805000000-114}{050(01)-83}35\text{-}84$

© Издательство «Химия», 1983 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Третья книга ежегодного обзорного издания продолжает знакомить читателя с достижениями физической химии.

Ряд обзоров выделяет горячие точки научно-технического прогресса, возникающие сегодня на стыке фундаментальных физико-химических исследований и новой технологии. Обзор А. Г. Мержанова, открывающий книгу, посвящен обнаруженному в 1967 г. новому классу процессов гетерогенного горения, протекающих без участия кислорода. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез сразу стал объектом внимания и ученых и инженеров. Научный аспект исследований заключается в выяснении закономерностей физико-химического поведения реагирующих гетерогенных сред при высоких температурах; технологический — в изыскании совершенных технологий получения новых современных материалов.

Влияние поверхностно-активных сред на механические свойства твердых тел рассмотрено в обзоре Е. Д. Щукина, Л. С. Брюхановой и Н. В. Перцова. Сопоставлены разные формы проявления универсального эффекта адсорбционного понижения прочности в зависимости от химической родственности тела и среды, реальной структуры твердого тела, условий деформации и разрушения. Эти исследования традиционно интересуют и физико-химиков, и материаловедов (резание, сверление и другие процессы обработки материалов). Физико-химической механикой заинтересовались в последнее время и геологи, поскольку она позволяет по-новому подойти к изучению геологических процессов, происходящих при взаимодействии земной коры с такими активными жидкими средами, как магма и горячие солевые растворы.

Возможности использования фазовых превращений вещества в процессе фотографической регистрации информации обсуждены в обзоре М. В. Алфимова и В. Ф. Разумова. Наиболее перспективным для создания бессеребряных фотографических слоев высокой светочувствительности является использование фазового превращения на стадии усиления скрытого изображения. Среди примеров фотографических процессов с фазовыми превращениями подробно рассмотрен процесс, основанный на ускорении кристаллизации аморфных арилэтиленов при фотохимических превращениях.

Обзор Л. О. Атовмяна и Е. А. Укше посвящен явлению суперионной проводимости. Процесс быстрого ионного переноса в твердых телах чаще всего наблюдается в комплексных кристаллических структурах, которые включают мобильные одновалентные катионы и отрицательно заряженные фрагменты кристаллической решетки. Перенос подвижных ионов протекает вдоль каналов — составных частей суперионных структур.

Характерной чертой настоящего времени является плодотворное сочетание физико-химических исследований с математикой и компьютерной техникой. Машинный эксперимент успешно используется при решении ряда теоретических проблем. Так, в обзоре А. Н. Пряхина изложен новый подход к описанию химических равновесий, основанный на методе независимых разложений. Преимущество этого подхода по сравнению с традиционными заключается в расширении области его применимости. Он дает возможность описывать единым образом химические равновесия в идеальных и неидеальных системах.

Современные теоретические методы, позволяющие учесть влияние растворителя в химических процессах, их сравнительные характеристики, составляют содержание обзора Б. Я. Симкина и И. И. Шейхета. Показано, что перспектива исследований в области расчета эффектов сольватации заключается в комбинировании методов, развивавшихся до настоящего времени независимо, в первую очередь таких как супермолекулярный подход и машинный эксперимент.

Книгу завершает обзор В. И. Минкина и Р. М. Миняева, обсуждающий возможность существования нететраэдрического тетракоординированного углеродного атома в молекулах органических соединений. Уже выявлены новые, непредвиденные на основе классической теории строения, типы соединений с уникальными характеристиками, необычные типы маршрутов реакций на поверхностях потенциальных энергий, различающихся для прямого и обратного превращений.

По сложившейся традиции каждому обзору предшествует сравнительно популярное вступление, дающее представление о месте рассматриваемой проблемы в современной химической науке.

Выпуская третью книгу ежегодника, редакционная коллегия надеется, что широкий круг читателей — научные работники, преподаватели вузов, специалисты химической промышленности отнесутся к ней с интересом.

Академик Я. М. КОЛОТЫРКИН

УДК 536.46+541.126

1. САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ

А. Г. Мержанов

Институт химической физики АН СССР

Среди различных физико-химических направлений изучение процессов горения занимает особое место. Возможность быстрого достижения высокотемпературного состояния вещества с богатой картиной всевозможных превращений и создание самых разнообразных условий по химическому и фазовому составу среды, температуре и давлению, высокая информативность легко измеряемых характеристик процесса давно сделали горение не только объектом, но и изящным методом физико-химических исследований.

Основополагающие работы Семенова, Зельдовича и Франк-Каменецкого по теории горения имели важное значение для изучения механизма газофазных реакций при высоких температурах. Исследования Беляева, Андреева, Похила и др. вскрыли фундаментальную роль таких физико-химических процессов, как плавление, испарение, сублимация, диспергирование и агломерация, протекающих при горении газифицирующихся конденсированных систем типа взрывчатых веществ, порохов, ракетных топлив.

В связи с энергетическими приложениями получили развитие работы по физической химии горения разнообразных высококалорийных топлив (углерода и угля, водорода, газообразных и жидких углеводородов, смесевых твердых топлив на основе перхлората аммония и др.). Основным окислителем в этих процессах служит молекулярный или связанный кислород, а продуктами сгорания являются преимущественно газообразные оксиды углерода и вода. Исследовано также горение индивидуальных твердых и жидких веществ, вызванное реакциями термического разложения и сопровождающееся обильным газообразованием.

В 1967 г. в Институте химической физики АН СССР Боровинская, Шкиро и автор обнаружили новые, чрезвычайно интересные процессы гетерогенного горения, протекающие без участия кислорода. В качестве горючего в них выступали металлы (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta и др.), в качестве окислителя — неметаллы (B, C, Si). С помощью локального инициирования были реализованы волновые (самораспространяющиеся) режимы, в которых химическое превращение сосредоточено в зоне, перемещающейся по смеси порошков. Характерной особенностью является то, что в ходе процесса практически отсутствует газовыделение и образуются полностью конденсированные продукты; при этом в конденсированной фазе может развиваться очень высокая температура (до 4000 К). Возможность такого «безгазового» горения (этот термин получил распространение) обусловлена большим тепловыделением при химическом взаимодействии и термической стабильностью продуктов. В некотором смысле безгазовое горение является предельным (простейшим) случаем горения более сложных пиротехнических и термитных смесей, протекающего с частичной газификацией.

Изучение безгазового горения вызвало большой интерес. Высокие температуры в конденсированной фазе (труднодостижимые другими способами), большие теплоемкости продуктов сгорания, низкие значения констант массопереноса, своеобразие кинетических закономерностей химического взаимодействия, высокотемпературные фазовые переходы — все это обусловило специфическую картину горения и потребовало проведения новых теоретических и экспериментальных исследований.

Кроме того, в указанных процессах происходит «безотходный» химический синтез тугоплавких соединений — боридов, карбидов, силицидов, нитридов (в последнем случае в реакции горения участвует газообразный азот). Эти соединения являются основой широкого класса современных неорганических материалов (жаростойких и жаропрочных, сверхтвердых и износоустойчивых, сверхпроводящих, изоляционных и полупроводниковых), способных работать в экстремальных условиях. Применявшиеся до настоящего времени печные методы их получения неудовлетворительны — они энергоемки, малопроизводительны и не всегда обеспечивают нужное качество материала.

На основе процессов бескислородного горения разработан новый метод получения тугоплавких соединений и материалов, названный «самораспространяющимся высокотемпературным синтезом» (СВС). Преимущества СВС — незначительные внешние энергетические затраты и простота оборудования, быстрота процесса, большая производительность метода, чистота продуктов — сразу же привлекли к нему внимание специалистов-материаловедов.

Благодаря такому двойному интересу — со стороны исследователей и материаловедов — изучение СВС-процессов стало быстро развиваться. Сильно расширился класс реакций СВС. В самораспространяющемся режиме был осуществлен прямой синтез различных соединений, в том числе и не относящихся к тугоплавким (гидриды, халькогениды, фосфиды, интерметаллиды). Стали широко проводиться физико-химические (термодинамические, кинетические, макрокинетические) исследования механизма горения, направленные на создание научных основ СВС и выявление эффективных приемов управления синтезом. Нача-

ты подробные материаловедческие исследования особенностей строения и свойств продуктов СВС.

Получил развитие и сам метод СВС. Появились его разновидности, сочетающие принцип проведения реакции в режиме горения с энергетическими и механическими воздействиями на процесс с использованием техники высоких давлений, глубоковакуумной термообработки, криогенного оборудования.

Выяснение механизма процесса позволило решить ряд тонких синтетических задач: получения нестехиометрических фаз повышенной чистоты, прямого синтеза многокомпонентных твердых растворов, синтеза метастабильных фаз и промежуточных продуктов и др.

Процесс СВС используется и в промышленности. Укрупненные установки СВС оказались высокоэффективными для производства различных порошкообразных продуктов. Высококачественные порошки марки «СВС» в настоящее время применяют для создания абразивных материалов, изделий из твердых сплавов, жаростойких тиглей, высокотемпературных нагревателей, антифрикционных деталей, изделий из специальной керамики и т. д. Используют их также и для нанесения защитных покрытий.

Практически интересны принципиально новые работы по прямому получению методом СВС изделий. Для этого процесс проводят так, чтобы продукт сгорания образовывался в виде компактного материала заданного состава (обычно многокомпонентного), определенной формы и размеров, с нужными свойствами.

Крупные результаты получены и в изучении теории. Разработана и экспериментально подтверждена СВС теория безгазового горения. Сформулированы основные положения теории фильтрационного горения. Изучение СВС внесло новое содержание в теорию неустойчивого горения. Большой интерес вызвали обнаруженные при исследовании процессов СВС новые явления и эффекты. Таковы волновая локализация автотормозящихся твердофазных реакций, поверхностное и послойное горение, автоколебательное и спиновое горение, эффекты расщепления и отражения волн, волновое расслоение среды. Значительно обогатились элементарные модели горения II рода. Впервые обнаружена в процессах горения неединственность стационарного режима распространения волны. Математический аппарат теории позволил использовать процессы СВС для оценки кинетических, диффузионных и теплофизических констант при высоких температурах. Получили развитие термохимические измерения с помощью СВС.

В последнее время в связи с успешным химико-технологическим применением процессов горения понятие самораспространяющегося высокотемпературного синтеза несколько расширилось. К СВС стали относить любые процессы горения, протекающие с образованием веществ и материалов (в том числе и процессы в многокомпонентных системах с участием самых раз-

личных соединений и образованием побочных конденсированных и газообразных продуктов). Применение опыта исследований, приобретенного при изучении простых (элементных) систем СВС, к таким более сложным процессам дало положительные результаты. В качестве примера отметим разработку процессов СВС с восстановительной стадией, позволившую решить трудную задачу — получение тугоплавких соединений в виде слитков или литых изделий.

При таком широком толковании у СВС появились «предшественники». Это реакция «от запала» в препаративной химии, бекетовская «внепечная» алюминотермия, горение экзотермических смесей в металлургии и пиротехнике. Применение к этим давно известным процессам уже сложившихся методов теории и практики СВС может дать новые, интересные результаты.

В настоящее время самораспространяющийся высокотемпературный синтез приобретает черты самостоятельной научно-технической области. В научном плане изучают законы физико-химического поведения высокотемпературных реагирующих гетерогенных сред при СВС, в техническом изыскивают возможности создания с помощью быстрых реакций горения новых материалов и технологий.

Данная статья обобщает результаты исследований в этой области.

СОДЕРЖАНИЕ

1.1. УСЛОВИЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ СВС И РЕАГЕНТЫ

Изучение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1—8], представляющего собой особую форму горения, ведется на стыке химической физики и материаловедения: исследование теории процессов СВС происходит на базе науки о горении, а изучение продуктов СВС — с помощью методов и представлений, развитых в материаловедении тугоплавких соединений.

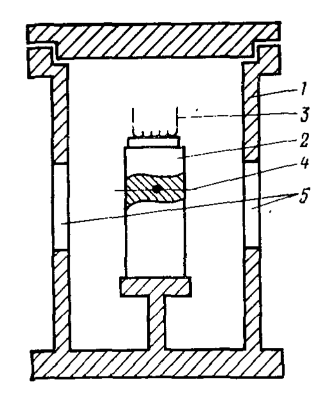


Рис. 1.1. Схема типичной установки СВС:
1 — герметичный сосуд (бомба); *2* — образец; *3* — воспламенительное устройство; *4* — термопара; *5* — окна для наблюдений, фоторегистрации и спектральных исследований.

Схема наиболее распространенной установки для проведения и исследования СВС приведена на рис. 1.1. Процесс проводят в бомбе *1*. Объем ее достаточно велик, чтобы давление в ней в ходе СВС изменялось незначительно. Внутри бомбы вакуум, инертный или реагирующий газ. Инициирование осуществляют либо нагреванием электрической спирали, либо с помощью специальных поджигающих составов. Для исследования характера и скорости горения процесс (он сопровождается ярким свечением) фотографируют на пленку, движущуюся перпендикулярно распространению фронта горения; в некоторых случаях проводят киносъемку. С помощью термоэлектрических или оптических методов изучают профили температуры в волне. После прохождения фронта горения и остывания образца его извлекают и анализируют продукты СВС. Существуют три варианта установок, в зависимости от давления: вакуумные ($10^{-4} \div 10^{-1}$ Па), «баллонные» (0,1÷15 МПа) [2] и высокого давления [9] (50÷÷500 МПа). В последних используют оригинальную систему накачки бомбы [10].

Наиболее распространены два способа проведения СВС. В первом образец представляет собой смесь порошкообразных реагентов (засыпанную в стаканчик либо спрессованную), а процесс проводят в вакууме или в среде инертного газа. Синтез протекает благодаря реакциям в конденсированной фазе. Во втором способе образец состоит из частиц лишь одного реагента — другой находится в газообразном состоянии; для осуществления процесса необходимо химическое взаимодействие образца с газообразным реагентом, которое облегчается благодаря фильтрации газа по порам образца. В первом способе образцы — химические системы — получили название перемешанных, во втором — гибридных. Для горения многокомпонентных систем используют и комбинированные варианты.

Кроме описанных выше применяют и другие способы проведения и изучения СВС. Это реакционные устройства с полным заполнением герметического сосуда веществом, установки с жидким азотом в качестве реагента, с продувкой газом, с предварительным подогревом вещества, с закалкой горящего образца (см. [11—13]). Для изучения СВС используют гравиметрические [14—15] и калориметрические методы [16].

Процессы СВС осуществлены для многих химических систем (табл. 1.1). Это элементные системы: металл — неметалл, металл — металл, неметалл — неметалл; составы с неметаллсо-

Таблица 1.1. Химические системы, для которых осуществлены процессы СВС

Системы		Реагенты I	Реагенты II	Реагенты III	Особые* условия	Литература
Элементные системы (прямой синтез из элементов)	Бинарные системы	Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, Cr, Mo, W, Al, B, Mg	B, C, Si, P, S, O_2, Cl_2, N_2 (газ, ж)	—	—	[1, 2, 6, 17]
		Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, Mo	B, C, Si	—	—	[18—24]
		W, Mo, Ta, Nb, Hf	S, Se		$P_{Ar} \geq 6$	[25—27]
		Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni	P	—	—	[28—29]
		Ti, Zr, Hf, Ta, V, Nb, Al, Mg	N_2	—	$P_{N_2}=0{,}1 \div 15$ $P_{N_2} \geq 15 \div 500$ N_2—жидкий	[2, 15, 17, 20, с. 113 2, 9, 17, 30—32 6, 11]
		B, Al, Si	N_2, C	—	$P_{N_2}=0{,}1 \div 600$	[6, 35]
		Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, V, Sc, Y, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho	H_2	—	$P_{H_2} \geq 0{,}3$ $d_M=0{,}001 \div 4$	[34 24, 25]
		Ni, Co, Ti, Zr, Cr, Fe, Cu, Mo	Al	—	$T_0 \geq 600$	[35]
		Ti Nb	Ni, Co, Fe Ge	— —	$T_0 \geq 600$ $T_0 \geq 800$	[36 27]
	Многокомпонентные системы	Ti, Mo, Zr, W Zr Ti Mo, W Ti, Zr, Nb, Ta	Zr, Hf, W, Re, Ta Nb Mo, Re, Cr, Sc Nb B, N_2, H_2	Si N_2 B, C Se, S C	— — — — —	[37] [1] [33, 38] [33, 38] [39]

Системы	Реагенты I	Реагенты II	Реагенты III	Особые условия	Литература
Системы, содержащие сплавы или интерметаллиды	Zr_2Co, ZrCo, $ZrCo_2$, Zr_2Ni, ZrNi,	H_2	—	—	[1, с. 35; 39]
	Fe—Ti, Fe—V, Fe—Cr, Fe—Cr—Al, Fe—V—Ti, Fe—Cr—V, Fe—V—Cr—S	N_2	—	—	[40]
Системы с неметаллсодержащими соединениями	Ti, Al, Zr, Hf, Si	NaN_3, Nb_4N_3	—	—	[37, с. 129,]
	Al, B, C, Si, Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, W, Fe, Mo, Co, Cr, S, Se	MNO_3, MNO_2, M=K, Na, Ba, Li, Pr, Ca, La	—	$P_{возд}=0,1$ $P_{N_2}=3\div4$	[41]
	Hf, Nb, Ta	MS_x, M=La, Lu	S	$d_{MS_x} \leqslant 100$ мкм	[42, 43]
Системы с металлотермическими компонентами (синтез с восстановительной стадией)	Cr_2O_3, WO_2, WO_3, Fe_2O_3	B	—	—	[20, с. 131]
	WO_2, WO_3, MoO_3, Cr_2O_3, CrO_3, V_2O_5	Al	B, C	$P_{Ar}=0,2\div5$	[44]
	TiO_2, ZrO_2, TaO_5, B_2O_3	Mg, Ca, Al	B, C, N_2, C_2H_2, CH_4, N_2H_4, NH_3	—	[10, с. 25; 45]
	$TiCl_4$, $TiCl_3$, $ZrCl_4$, BCl_3	Mg, Ca	То же	$P_{Ar}>2$	[10, с. 25]
	TiF_4, ZrF_4, TaF_4, BF_3	Mg, Ca	»	То же	[10, с. 25]
Прочие системы (прямой синтез с участием соединений)	PbO_2, MnO_2, PbO, BaO_2	MoO_2, WO_2, SiO_2 SiO, TiO, TiO_2	O_2	$P_{O_2}>0f1$	[46, 47]
	TiO_2, ZrO_2, HfO_2	BaO_2	Ti, Zr, Hf	—	[10, с. 15]

* P — давление газа, МПа. d — размер частиц, мм, T_0 — начальная температура образца, К.

держащими соединениями (углеводородами, азидами и др.); многокомпонентные смеси, содержащие оксид металла, металл — восстановитель и неметалл (или его соединение) и др. Важно, что во всех системах твердые компоненты используют в дисперсном состоянии (обычно размер частиц не превышает 200 мкм).

В настоящее время широко исследованы процессы СВС для элементных систем. Именно им и уделено основное внимание в статье.

1.2. ФЕНОМЕНОЛОГИЯ

В исследованиях СВС важна как количественная информация о процессе (линейные скорости горения, максимальные температуры и температурные профили, потеря устойчивости фронтом, тепловые эффекты и степень сгорания, состав продуктов), так и качественное описание наблюдаемых явлений и эффектов. На основе этих результатов характеризуют условия синтеза, изучают механизм СВС, экспериментально обосновывают выводы теории.

1.2.1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ФРОНТА ГОРЕНИЯ

Первичная стадия СВС — локальное инициирование реакции. В работе [20, с. 274] проведено количественное определение параметров зажигания с помощью дозированного потока лучистой энергии, подводимого к торцу цилиндрического образца. Измерена задержка $t_з$ и температура $T_з$ зажигания при заданной мощности потока q_0, определена энергия зажигания ($Q_з = q_0 t_з$).

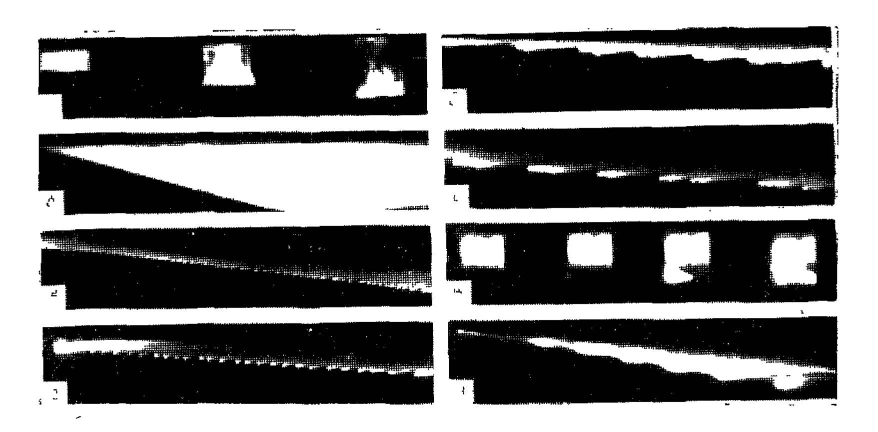


Рис. 1.2. Фоторегистрограммы (*б — е, з*) и кинокадры (*а, ж*) различных режимов горения (горение происходит сверху вниз, развертка по времени слева направо):

а, б — стационарный режим (Ti+N_2), *в, г, д, е* — автоколебательный режим (Ta+0,5C+ +σTa_2C) для различных σ, *ж, з* спиновый режим (Ti+TiN+N_2).

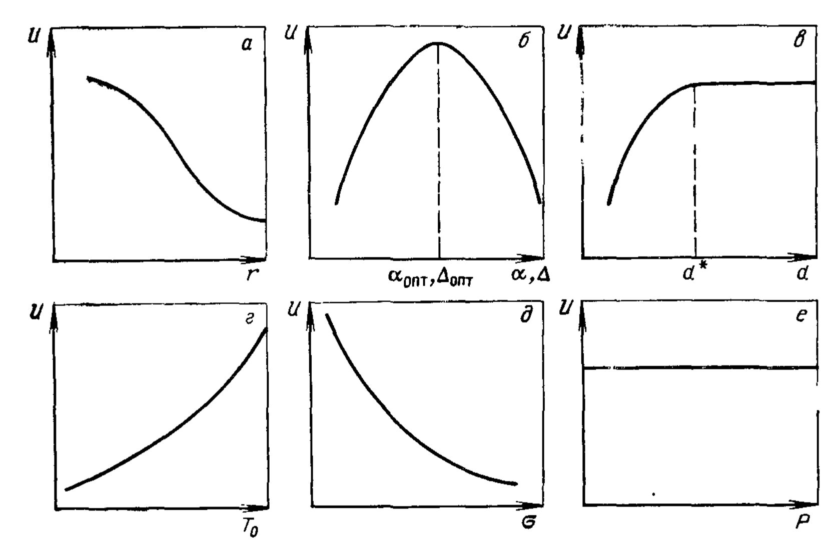


Рис. 1.3. Зависимость скорости горения от различных параметров (обозначения параметров приведены в табл. 1.2).

Полученные для ряда перемешанных и гибридных систем значения [$q_0 = 5 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-2}$ Дж/(м²·с), $T_з = 1350 \div 1900$ К, $t_з = 0{,}05 \div 6$ с, $Q_з = 5 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-1}$ Дж/м²] свидетельствуют о том, что СВС относится к трудноинициируемым процессам горения — температуры и энергии зажигания этих систем превосходят таковые для известных конденсированных составов.

После инициирования и некоторого переходного периода (с длительностью порядка $t_з$) устанавливается определенный режим распространения реакции. В большинстве случаев это строго стационарный режим, характеризующийся постоянством линейной скорости перемещения фронта во времени и по сечению образца (рис. 1.2, *а, б*). Граница между светлой и темной зонами на фоторегистрограмме при стационарном горении строго прямолинейна; наклон прямой характеризует скорость распространения фронта U. Интервал изменения скоростей горения для разных систем составляет 2—2,5 порядка: от $6 \cdot 10^{-4}$—$6 \cdot 10^{-3}$ м/с у «медленногорящих» систем (смеси Ta, Nb, Mo с B и C) до $8 \cdot 10^{-2}$—$2{,}5 \cdot 10^{-1}$ м/с у «быстрогорящих» (смеси Ti и Zr с B и C). Вид типичных зависимостей скорости горения U от параметров для перемешанных систем с нелетучими компонентами показан на рис. 1.3. В табл. 1.2 указаны интервалы изменения параметров и соответствующие им интервалы изменения отношения верхнего значения скорости $U_в$ к нижнему $U_н$. Интересен факт независимости скорости горения от давления (рис. 1.3, *е*). Это открытие сыграло в первых работах по СВС принципиальную роль, свидетельствуя о безгазовом механизме горения.

Таблица 1.2. Зависимость скорости горения от различных параметров [перемешанные системы: металл — неметалл (B, C, Si), металл — металл]

Параметр	Интервал изменения параметра	Тип зависимости	$U_в/U_н$	Примечания
Размер частиц металла r, м	$(1 \div 200) \cdot 10^{-6}$	а	$1{,}5 \div 7{,}0$	Размер частиц другого компонента $\sim 10^{-7}$ м
Соотношение реагентов α	$0{,}4 \div 2{,}5$	б	$1{,}6 \div 25{,}0$	$\alpha_{опт}$ соответствует образованию соединений с наибольшей теплотой образования*
Относительная плотность Δ	$0{,}1 \div 0{,}8$	б	$1{,}2 \div 5{,}6$	$\Delta_{опт} = 0{,}35 \div 0{,}65$
Диаметр образца d, м	$(3 \div 18)\ 10^{-2}$	в	$1{,}1 \div 1{,}6$	$d^* = (1 \div 2) \cdot 10^{-2}$ м
Начальная температура T_0, К	$293 \div 1000$	г	$2{,}8 \div 4{,}8$	—
Относительная концентрация конечного продукта σ	$0 \div 0{,}6$	д	2,3	—
Давление инертного газа P_0, МПа	$0{,}1 \div 15{,}0$	е	—	—

* Для однофазных систем — стехиометрическому соотношению реагентов.

Для систем с летучим компонентом (S, Se, P), а также для гибридных систем с участием N_2 и H_2 вид зависимостей может отличаться от приведенных на рис. 1.3. Отличия проявляются сильнее на кривых $U(P)$ и $U(\alpha)$, более чувствительных к наличию в реагирующей системе газовой фазы.

В ряде работ приведены данные о влиянии на скорость горения состава газовой среды [15], конденсированных добавок [48], сжатия образца [20, 49], ультразвуковых воздействий [50].

В гибридных системах металл — азот впервые в практике горения наблюдали некоторые интересные явления: возникновение через некоторое время после начала горения второго фронта, движущегося за первым со скоростью $U_2 < U_1$ (Ti, Hf) [18, 51], столкновение двух движущихся навстречу друг другу фронтов, после которого процесс продолжает распространяться фронтально в обе стороны (Ti [18]), прямое отражение фронта от торцевой поверхности таблетки (Ta [31]). При горении порошкообразного тантала в азоте в трубках с открытыми концами [31] было обнаружено расщепление фронта: через некоторое время после начала процесса от фронта горения отрывался и двигался с ускорением новый фронт, а старый постепенно гас.

При изменении условий основной стационарный режим горения может нарушаться. Нарушения приводят либо к неустойчивому (нестационарному) распространению фронта, либо к гашению. При потере устойчивости фронт продолжает распростра-

няться, но с изменяющейся во времени скоростью, при этом его отдельные точки могут перемещаться с разными скоростями и в разные стороны. Вызвать неустойчивое распространение фронта можно путем введения в шихту достаточно большого количества инертной добавки. К гашению приводит действие факторов, уменьшающих теплосодержание системы, затрудняющих взаимодействие компонентов, увеличивающих теплообмен с окружающей средой.

При изучении СВС в области неустойчивого фронта горения [18] было обнаружено два новых режима: автоколебательный и спиновый. При автоколебательном режиме горения (см. рис. 1.2, *в—е*) мгновенное значение скорости распространения фронта колеблется вблизи некоторого среднего значения. Внешне процесс выглядит как чередование вспышек и депрессий. При спиновом горении (см. рис. 1.2, *ж, з*) реакция локализуется в очаге, движущемся в образце по спирали при постоянстве во времени осевой и тангенциальной составляющих скорости. На рис. 1.2, *ж, з* ясно видно движение очага в поперечном направлении к распространению фронта.

Таким образом, закономерности распространения фронта горения в процессах СВС весьма разнообразны. С помощью различных параметров можно управлять процессом, обеспечивая устойчивость горения при определенных (изменяемых в пределах одного-двух порядков) значениях скорости.

1.2.2. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ И МАКСИМАЛЬНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

При протекании СВС выделяется большое количество тепла и развивается высокая температура. Измеренные с помощью автоматического калориметра сжигания АКС-1 [52] тепловые эффекты СВС [16] в системах М—В, М—С, М—Si, М—N_2 приведены в табл. 1.3. Как видно, значения тепловых эффектов велики и изменяются от 600—900 кДж/кг для систем с низким теплосодержанием (Ta+B, Ta+C) и до 2900—4250 кДж/кг для систем с высоким теплосодержанием (Ti+C, Ti+2B).

В табл. 1.3 приведены экспериментальные данные для реакций образования боридов, карбидов, нитридов, силицидов, проведенных в условиях, обеспечивающих максимальные значения температуры горения $T_г$. Измерения проводили термопарным методом [27] (термопару толщиной 50—100 мкм помещали в высверленное в образце отверстие); микротермопарным методом — термопару толщиной 5—10 мкм, покрытую слоем изолятора толщиной 1—2 мкм, запрессовывали в образец [37, с. 5; 39, с. 63; 50, с. 55; 53; 54] и оптико-спектральным методом [55—58]. Значения температур горения, полученных разными методами, близки друг к другу. Наименьшие температуры развиваются при горении металлов в водороде (1100—1400 К),

Таблица 1.3. Тепловые эффекты Q и максимальные температуры $T_г$ в процессах СВС

Система	Q, кДж/кг	$T_г$, К, измеренные различными методами			Система	Q, кДж/кг	$T_г$, К, измеренные различными методами		
		термопарный	микротермопарный	оптико-спектральный			термопарный	микротермопарный	оптико-спектральный
Ti+B	2770	2500	2570	2500	Zr+Si	1260	2380	2270	—
Ti+2B	4250	3190	—	3150	Zr+2Si	1040	1950	1800	—
Nb+2B	1900	2700	2270	—	Nb+2Si	—	1880	—	—
Hf+2B	1320	3000	2920	2880	Mo+2Si	940	1920	—	—
Ta+B	860	2700	2570	—	Ti+C	2990	—	—	3070
Ta+2B	980	2300	2670	—	Hf+C	1060	3000	—	3650
Zr+2B	—	—	—	3240	Nb+C	—	2650	—	—
Ti+Si	—	1850	1700	—	2Ta+C	—	2550	—	—
Ti+2Si	—	1770	—	—	Ta+C	670	2550	—	—
5Ti+3Si	1790	2350	2270	2360	Zr+C	—	—	—	3220
2Zr+Si	—	1920	1850	—	2Nb+N_2	—	2800	—	—
					2Ta+N_2	—	2500	—	—

наибольшие — при образовании карбидов и боридов (3000—3500 К). На $T_г$ наиболее сильное влияние оказывают параметры, связанные с теплосодержанием составов (соотношение реагентов α, степень разбавления инертными продуктами σ). С их помощью $T_г$ можно изменять на 500—700 К. Зависимости $T_г$ и U от α, σ, d и частично от P, T_0 аналогичны по виду (см. табл. 1.2 и рис. 1.3). Это свидетельствует о том, что влияние указанных параметров на скорость распространения фронта осуществляется преимущественно через изменение температуры горения.

Для исследования механизма СВС целесообразно находить $T_г(T_0)$. Кривые $T_г(T_0)$ могут дать простую и ясную информацию о высокотемпературных фазовых переходах в продуктах сгорания. Например, на кривой зависимости $T_г(T_0)$ для системы Ni+Al [12] имеет место четкая ступень, температура которой соответствует температуре плавления моноалюминида никеля. Аналогичные ступени фиксируются и на кривых $T_г(σ)$.

Таким образом, температура горения, так же как и скорость распространения фронта, в определенных пределах поддается регулированию. В процессах СВС наиболее часто используют приемы понижения $T_г$ путем разбавления исходных веществ продуктами сгорания и повышения $T_г$ в результате предварительного подогрева шихты. Трудной, но решаемой задачей является регулирование величины U при $T_г$=const и $T_г$ при U=const для одной и той же химической системы.

1.2.3. СТРУКТУРА ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ

Не все химические и физические процессы СВС сосредоточены во фронте, некоторые протекают в протяженной зоне, образующей волну горения. Исследование структуры этой волны, измерение профилей температуры и концентраций веществ — исключительно важная задача, без решения которой невозможно понять детальный механизм СВС. В последние годы такие исследования развиваются в связи с разработкой малоинерционных дополняющих друг друга методов измерения температуры в волне горения (см. табл. 1.3).

Микротермопарный метод [37, с. 5; 39, с. 63; 50, с. 55; 53; 54] позволяет регистрировать полный профиль температуры в волне, но ограничен верхним пределом температуры (практически он применим до температур 2800—3000 К). Оптико-спектральный метод измерений [55—58], наоборот, имеет нижний предел температуры и позволяет регистрировать высокотемпературную часть профиля температуры.

Обнаружено 2 вида температурных профилей в процессах СВС. В простых профилях (рис. 1.4, *а*) температура плавно меняется от начальной T_0 до конечной $T_г$. В сложных профилях (рис. 1.4, *б*) имеются изломы, перегибы с близкой к нулю производной, изотермические участки. Температуры последних часто соответствуют определенным фазовым превращениям.

Обычно профили дифференцируют и представляют в координатах тепловой поток — температура $(q = -\lambda dT/dx, T)$. Важной характеристикой профиля является температура воспламенения $T_в$. Она разделяет волну на две зоны с температурными интервалами T_0—$T_в$ и $T_в$—$T_г$ [$T_в$ близка к значениям температуры зажигания из опытов по зажиганию (см. 1.2.1)]. Первую зону принято называть зоной прогревания (в ней тепловыделение несущественно), вторую — зоной реакции. Зависимость $q(T)$ в зоне прогревания линейна (прямая Михельсона [59]).

Параметры, характеризующие структуру волны, приведены в табл. 1.4.

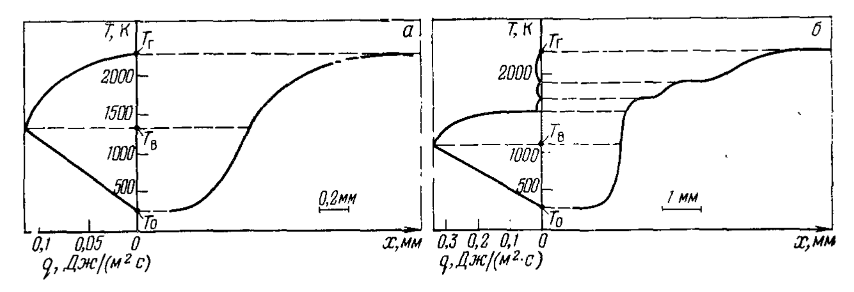


Рис. 1.4. Разные виды профилей температуры в волне горения:
а — простой (Nb+2B) [54]; *б* — сложный (Ti+0,6Si) [53].

Таблица 1.4. Параметры структуры волны горения некоторых смесей [53, 54]

Система	$U \cdot 10^2$, м/с	$T_в$ (±100), К	$T_г$ (±100), К	Вид профиля (см. рис. 1.4)	Характерные температурные точки в интервале $T_н$—$T_г$	Длина михельсоновского участка $l \cdot 10^3$ (±20%), м	Общая длина волны $L \cdot 10^2$ (±20%), м	Время реакции в волне $t_р$, с	Время нагревания вещества в волне $t_н \cdot 10^2$, с	Скорость нагревания вещества в волне $w \cdot 10^{-4}$, град/с
Nb+2B	0,62	1270	2270	*а*	—	0,170	1,0	0,13	2,7	3,6
Ta+2B	0,63	1270	2270	*а*	—	0,160	3,5	0,53	2,5	3,9
Zr+B	0,4	1270	1970	*а*	—	0,080	0,6	0,13	2,0	4,9
Hf+2B	2,2	1270	3270	*а*	—	0,050	1,0	0,48	0,2	43,0
Mo+B	0,25	1270	1870	*а*	—	0,200	1,2	0,4	8,0	1,2
Ti+B	3,8	1270	2570	*а*	—	0,050	2,0	0,5	1,1	75,2
Ti+H_2	1,25	—	1170	*а*	—	0,140	0,29	—	1,0	—
Zr+H_2	6,2	—	1220	*а*	—	0,050	1,05	—	0,1	—
Nb+B	0,55	1270	2550	*б*	2170	0,100	1,5	0,25	1,8	5,4
Ta+B	0,74	1270	2570	*б*	1970	0,150	2,75	0,35	2,0	4,9
Ti+0,75B	1,0	1270	2150	*б*	1910	0,150	2,55	0,24	1,5	6,5
Ti+Si	1,5	1070	1900	*б*	1440, 1620, 1810	0,080	2,3	0,15	0,5	14,7
5Ti+3Si	2,5	1070	2170	*б*	1440, 1620, 1810	0,060	7,2	0,29	0,2	32,4
Zr+2Si	0,31	1070	1790	*б*	1630	0,250	1,55	0,42	0,2	1,0
2Zr+Si	0,45	1070	1850	*б*	1670	0,300	4,1	0,84	6,7	1,2

Ширину зоны Михельсона определяли из экспериментальных кривых по формуле

$$T_в - T(-l) = 1/e\,(T_в - T_0)$$

а величины $t_р$, $t_н$ и w рассчитывали из следующих выражений:

$$t_р = (L - l)/U; \quad t_н = l/U; \quad w = (T_г - T_0)/t_н$$

Как видно из таблицы, «длина» волны может достигать сравнительно больших значений (4—5 мм), что в других процессах горения не наблюдается.

Малые времена синтеза (0,05—1 с) и высокие скорости нагревания вещества в волне (до миллиона градусов в секунду) свидетельствуют о том, что СВС следует отнести к категории экстремальных химических процессов. Такие темпы нагревания конденсированного вещества в миллиметровых слоях с помощью внешних источников энергии осуществить трудно. Тип структуры волны в одной и той же системе может зависеть от параметров горения. Наиболее существенный среди них — соотношение реагентов α.

Предприняты попытки изучить концентрационную структуру волны. В работе [60] методом локального рентгеноспектрального анализа исследованы продольные шлифы погашенных

образцов из смесей титана с сажей. Определены профили концентрации карбида титана и кислорода, присутствующего в исходной шихте в качестве примеси. Профиль концентрации примесного кислорода оказался с максимумом достаточно большого значения [2,6÷4% (масс.)], находящимся в зоне прогревания. Этот факт указывает на необходимость подробных исследований распределения примесей в волне горения.

Недавно [61] впервые для исследований процессов СВС был применен метод синхротронного излучения, позволяющий безинерционно регистрировать образование (или исчезновение) в волне тех или иных фаз. Первые результаты, полученные при изучении системы Ni—Al, свидетельствуют о широких возможностях этого метода.

Таким образом, исследования структуры волн горения выявили в общем случае сложную картину превращений вещества при СВС и позволили оценить ряд важных параметров. Более полную информацию о процессе можно будет получать, усовершенствуя методы определения профилей концентраций реагентов и продуктов и сочетая их с температурными измерениями.

1.2.4. СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ПРОДУКТОВ

Характерная особенность СВС — образование конденсированных продуктов. И дело здесь не только в возможности использования последних в химико-технологических целях. Конденсированные продукты горения несут определенную информацию о самом процессе, и, таким образом, их анализ является дополнительным инструментом в исследованиях механизма СВС.

Прежде всего о морфологии продуктов. Обычно объемные изменения в ходе СВС невелики, и продукт сохраняет форму и размеры первоначального образца. Однако часто в образцах из промышленных порошков наблюдается изменение размеров (удлинение), связанное с примесным газовыделением (самоочисткой от летучих примесей). Предварительная термовакуумная дегазация шихты, а также проведение экспериментов при повышенных давлениях газа устраняют объемные искажения [62, 39, с. 74].

Продукты сгорания в системах M—C, M—H_2 и, частично, M—B слабо спечены; их пористость не сильно отличается от первоначальной. В системах M—Si, M—N_2, M—M пористость продуктов обычно мала, а при высоких начальных температурах продукт образуется в виде беспористого слитка.

Продукты автоколебательного горения представляют собой слоистые образцы, почти всегда легко расслаивающиеся на плоские лепешки [19] (рис. 1.5). Таким образом, автоколебательное горение сопровождается волновым расслоением сплошной среды. На боковой поверхности продуктов спинового горения иногда сохраняются следы винтовой траектории движения очага [62].

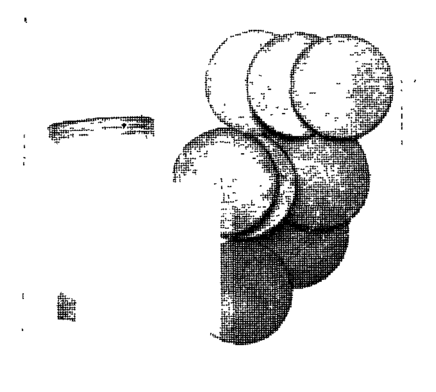


Рис. 1.5. Фотография слоистого образца и «лепешек» после горения в автоколебательном режиме системы Ta — C.

В продуктах сгорания в системе Ti+C (в опытах использовали сферические частицы титана размером 100—200 мкм) авторы [63] обнаружили «кратеры» — пустоты, по размерам соответствующие исходным частицам титана. Этот эффект авторы объяснили растеканием расплавленного в зоне прогревания титана по поверхности мелких сажистых частиц, обусловленным хорошей смачиваемостью титаном и действием капиллярных сил.

Наблюдения показывают, что в случае перемешанных систем продукт сгорания всегда однороден, а в случае гибридных наблюдаются различные неоднородности. Их появление обусловлено особенностями горения. Следует отметить два предельных режима горения, обнаруженных при исследовании процессов СВС в системе M—N_2 [15]. В первом режиме волна горения распространяется только по поверхности образца (точнее, охватывает слой, толщина которого намного меньше диаметра образца). Внутренняя часть образца при этом практически не реагирует. Во втором режиме волна распространяется так же, как и в перемешанных системах, от слоя к слою, охватывая все сечение образца и образуя однородный продукт.

Большое число исследований посвящено выяснению состава продуктов сгорания методами химического, спектрального, рентгенофазового, металлографического анализов с определением содержания свободных и связанных основных элементов, примесей, тех или иных фаз. Такие данные позволяют оценить степень протекания процесса СВС и провести химическую идентификацию синтезируемых продуктов. Результаты весьма разнообразны — в силу разнообразия систем и процессов, химической природы продуктов, синтетических задач. Поэтому ограничимся лишь некоторыми сведениями.

Обычно содержание свободных, непрореагировавших элементов в продуктах СВС невелико, т. е. процесс характеризуется довольно высокой степенью превращения. Однако в некоторых случаях степень протекания реакции может быть незначительной. Так, при горении стехиометрической смеси циркония с сажей насыпной плотности в продукте сгорания содержится около половины непрореагировавшего углерода [13]. Известны случаи неполного сгорания бора в азоте. Особенно много свободных реагентов в «закаленных» образцах, которые после про-

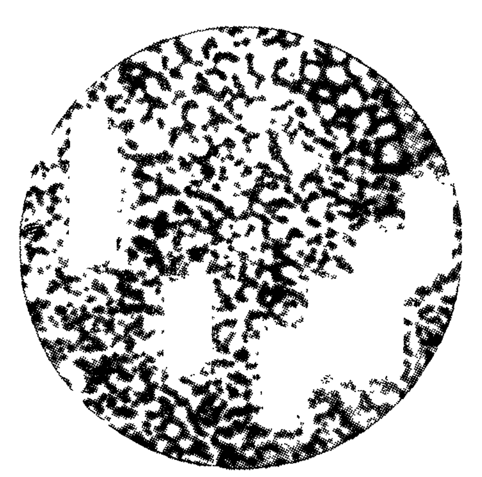


Рис 1.6 Микрофотография шлифа продукта сгорания в системе $Ti+C+Ni$

хождения фронта горения сбрасывались в жидкий аргон [20, с. 253]. В образцах, однородных по объему, непрореагировавшие реагенты образуют микронеоднородности — состав внутри их неодинаков (степень превращения убывает от поверхности к центру такой области).

В системах с простой диаграммой состояния (например, $Ti—C$ или $Zr—N$) при высокой степени превращения образуется единственный продукт. В многофазных продукт может состоять из нескольких фаз. При синтезе важно найти способы регулирования химического и фазового состава продуктов с целью достижения однофазности и малого содержания непрореагировавших элементов (см. 1.4.1).

Пример регулирования процесса СВС приведен в работах [9, 30]. Изменяя в широких пределах давление азота (до 500 МПа) при горении титана и циркония, авторы получили набор однофазных продуктов с содержанием азота от 2,05 до 29% (масс.) (твердые растворы и нитриды переменного состава). Любопытно, что твердые растворы после диспергирования способны к повторному горению с образованием нитридов.

Металлографические исследования свидетельствуют, что прямой корреляции между размерами зерен в продуктах сгорания и степенью гетерогенности шихты (наибольший характерный размер) в общем случае не наблюдается. В ходе СВС могут протекать как диспергирование частиц, так и их агломерация или рекристаллизационный рост. На рис. 1.6 приведена фотография шлифа гетерофазного продукта сгорания — карбида титана с металлической связкой. Размер исходных частиц титана в опытах ~40 мкм, карбида — всего 2 мкм. Однако в некоторых случаях (смеси Nb, Ta, Mo с B и C или др., но сильно разбавленные конечным продуктом) зернистость исходного металла в процессе почти не изменяется.

Информацию о структуре продуктов можно получить из дифрактограмм. Если процесс горения проводят с образцами больших размеров, так что время остывания продукта составляет несколько минут и более, то пики на дифрактограмме, относящиеся к тем или иным соединениям, узкие и свидетельствуют о равновесной кристаллической структуре. При меньших диаметрах образца могут наблюдаться заметные «уширения» пиков, характерные для неравновесной кристаллической решетки. Особенно типично это для закаленных продуктов. Авторам работы [7] при проведении экспериментов по горению бора в азоте при $P=500$ МПа с резким сбросом давления после прохождения волны по образцу удалось получить аморфный нитрид бора. Содержание азота в продукте было близко к стехиометрическому. Пики же на дифрактограмме полностью отсутствовали. Однако через несколько месяцев, находясь при комнатной температуре, образцы закристаллизовались. К кристаллизации приводит и отжиг продукта.

1.3. ТЕОРИЯ

1.3.1. ТЕРМОДИНАМИКА СВС

Горение в изолированной адиабатической системе характеризуется тем, что энтальпия исходной смеси при начальной температуре T_0 равна энтальпии конечных продуктов при температуре горения $T_{ад}$ [64]. Это обстоятельство дает возможность термодинамического расчета состава продуктов и температуры горения [65].

Если в процессе СВС образуется один-единственный известный продукт, расчет сводится к определению только температуры горения [66]. Выражение для расчета $T_{ад}$ имеет вид

$$\int_{T_0}^{T_{ад}} C(T)\,dT = Q - \sum_{i=1}^{n} \mu_ф H_ф$$

$$\mu_i = 0 \text{ при } T_{ад} < T_ф; \quad \mu_ф = 1 \text{ при } T_{ад} > T_ф$$

где C - теплоемкость продукта; Q - теплота образования продукта (при T_0); $T_ф$ и $H_ф$ — соответственно температура и теплота фазового перехода в продукте; $\mu_ф$ — доля более высокотемпературной фазы в продукте при $T_{ад}=T_ф$; n — число фазовых переходов.

Значения $C(T)$ и Q находят из справочных данных [67—69].

Используя выражения для средней теплоемкости и теплового эффекта процесса

$$\overline{C} = \frac{1}{T_{ад}-T_0}\int_{T_0}^{T_{ад}} C(T)\,dT, \qquad Q_{пр} = Q - \sum_{i=1}^{n} \mu_ф H_ф \qquad (1)$$

получаем

$$T = T_0 + Q_{пр}/\overline{C} \qquad (2)$$

При

$$T_{ад} = T_ф \quad \mu_ф = [Q - \overline{C}(T_ф - T_0)]/H_ф$$

Эти простые выражения объясняют многие экспериментальные факты, связанные с влиянием на $T_г$ начальной температуры образца, соотношения реагентов, разбавления шихты конечным

продуктом, в частности, наличие ступеней на кривых $T_г(T_0)$ и $T_г(\sigma)$ (см. 1.2.2).

Данный подход нашел широкое применение для оценки температур процессов СВС из элементов [20, с. 174].

В ряде работ [10, с. 25, 45, 70] использовали более общий подход, рассматривающий химическое и фазовое равновесия в многокомпонентных продуктах горения и позволяющий рассчитывать не только температуру горения, но и состав продуктов. Для безгазового горения с однофазным продуктом оба подхода дают одинаковый результат.

На основании этих расчетов выявили большое число высокотемпературных процессов СВС, в которых развиваются $T_{ад} > 3000$ К.

В работе [27] проведено сравнение расчетных температур $T_{ад}$ с экспериментальными с учетом возможных погрешностей измерения и расчетов. Сравнение температур сейчас весьма распространено и применяется во многих работах. Расчетные значения часто превышают экспериментальные на 200—400 К вследствие того, что в экспериментах не обеспечены адиабатические условия. Наблюдаемые экспериментально зависимости $T_г$ от r, Δ и α не входят в термодинамическое выражение (2), что свидетельствует о наличии теплопотерь.

Горение гибридных систем имеет существенные особенности. При горении в азоте процесс часто протекает не полностью (из-за спекания продукта и связанного с ним недогорания). По

Таблица 1.5. Теплоты образования, рассчитанные по данным СВС и соответствующие литературные данные

Класс соединений	Соединение	$-\Delta H_{обр}$, кДж/моль	
		СВС	[67—69]
Карбиды	TiC	194,6±3,8	183,8±1,7; 188,0; 190,5±19,3; 184,7
	ZrC	198,4±3,8	184,6±6,3; 196,7±2,9; 198,8±20,9; 200,9
	HfC	212,6±4,2	226,9±2,1; 230,2
	TaC	142,7±2,9	150,6±8,4; 143,6±4,2; 148,6±2,1; 144,8
Бориды	TiB	167,4±3,8	159,1
	TiB_2	299,3±5,9	266,2; 293,3; 324,0; 279,6
	ZrB_2	279,2±5,4	264,1; 301,4; 322,3; 305,6
	HfB_2	262,0±5,0	310,6; 334,9
	NbB	173,7±3,3	—
	NbB_2	220,6±4,2	175,4; 208,0
	TaB	161,6±3,3	—
	TaB_2	198,8±4,2	193,8; 217,7; 209,3
	MoB	112,6±2,1	69,9
Силициды	ZrSi	149,9±2,9	147,8
	$ZrSi_2$	154,0±2,9	151,1
	Ti_5Si_3	579,3±16	580,6
	$MoSi_2$	142,3±2,9	131,4

этой причине реальные температуры горения значительно ниже термодинамически возможных. Например, ниобиевые образцы, сгорая в азоте при $P=0{,}1$ МПа, развивают $T_г=2740$ К ($T_{ад} \approx 3500$ К [27]). При горении металлов в водороде такого не наблюдается, однако большую роль играет диссоциация продукта, сильно снижающая температуру горения [71].

Представляет интерес постановка обратной термодинамической задачи — с помощью СВС определять термодинамические характеристики. Отметим удачную попытку оценки теплоемкости, температуры и теплоты плавления моноалюминида никеля из опытов по горению [13]. В табл. 1.5 [16] приведены значения теплот образования некоторых карбидов, боридов и силицидов, рассчитанные из данных о тепловых эффектах СВС (см. разд. 1.2.2) с соответствующими поправками. Результаты сравнения с литературными данными свидетельствуют о больших возможностях применения метода СВС для нахождения термохимических констант.

Таким образом, термодинамические расчеты позволяют проводить предварительный анализ процессов СВС и получать информацию о возможных (равновесных) значениях, характеризующих состав и температуру продуктов горения, а использование экспериментальных данных СВС дает возможность получить термохимические сведения о конденсированных продуктах.

1.3.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ МЕХАНИЗМОВ СВС

Разнообразие компонентов, используемых для СВС, приводит, естественно, к многообразию механизмов СВС, требующих классификации.

В основу классификации разумно положить агрегатное состояние компонентов в зоне реакции. Природа и исходное состояние компонентов также существенны для механизма, но их учитывают, выбирая способ осуществления СВС.

Возможные механизмы СВС обсудим для простоты на примере элементных бинарных систем, введя в рассмотрение температуры плавления $T^{(i)}_{пл}$ ($i=1, 2$) и кипения $T^{(i)}_{кип}$ компонентов и температуру горения $T_{ад}$*.

Наиболее распространен в процессах СВС случай, когда

$$T_{ад} < T^{(i)}_{кип} \tag{3}$$

Обычно, при соблюдении условия (3), в ходе горения исходные вещества, промежуточные и конечные продукты находятся в конденсированном состоянии. Такой процесс был впервые обнаружен при горении термитных смесей [72] и получил

* Строго говоря, следует употреблять $T_г$, а не $T_{ад}$, но в априорной классификации удобнее оперировать $T_{ад}$, используя ее в качестве параметра системы.

название безгазового горения. Характерные черты безгазового горения — независимость скорости распространения фронта от давления и постоянство массы образца в ходе процесса. Для более точного, нежели (3), определения безгазового горения предложено [66] условие

$$P(T_{ад}) \quad P_0 \qquad (4)$$

где P — давление паров компонентов или примесей; P_0 — внешнее давление.

Очевидно, что безгазовое горение является предельным режимом горения перемешанных систем при условии

$$P(T_{ад})/P_0 \longrightarrow 0 \qquad (5)$$

Из (4), (5) следует, что условия горения в безгазовом режиме зависят от $T_{ад}$ и P_0. Справедливость сказанного видна из следующего примера [19]. При горении смеси Ti+2B с $T_0 = 293$ K развивается температура $T_{ад} = 3200$ K. При этом давление паров титана $P_{Ti} = 8$ кПа, а бора $P_B = 0{,}4$ кПа. Отсюда следует, что для осуществления безгазового горения необходимы давления выше атмосферного — в вакууме режим нарушается из-за испарения титана. При горении смеси Mo+B $T_{ад} = 1750$ K (при $T_0 = 293$ K) P_{Mo} $(T_{ад}) \approx 10^{-7}$ Па, $P_B \approx 10^{-6}$ Па. Здесь безгазовое горение осуществляется и в глубоком вакууме, и при значительном увеличении температуры горения.

Существуют разновидности безгазового горения, связанные с плавлением реагентов. При $T^{(i)}_{пл} < T_{ад} < T^{(i)}_{кип}$ оба компонента реагируют в жидкой фазе. Такой механизм характерен для смесей Ni+Al, Ti+0,6 Si. Жидкофазное безгазовое горение может иметь особенности, обусловленные взаимной растворимостью реагентов и агрегатным состоянием продуктов. Если $T^{(1)}_{пл} < T_{ад} < T^{(2)}_{пл}$, реакция СВС протекает между твердым и жидким компонентами. Этот случай весьма распространен: к нему относится горение смесей Ti+C, Zr+C, Ti+B и многих других. В этих случаях может наблюдаться эффект капиллярного растекания, когда один компонент плавится «намного раньше» другого и хорошо его смачивает. Если компонент с большим значением $T_{пл}$ имеет меньшие размеры частиц, капиллярное растекание способствует предварительному смешению реагентов (гомогенизации смеси) и приводит к увеличению скорости горения. Не случайно, для смесей, горящих с эффектом капиллярного растекания, скорости распространения волны достигают наивысших для СВС значений — до 0,25 м/с.

Условием твердофазного безгазового горения является $T_{ад} < T^{(i)}_{пл}$. Такие процессы ранее не были известны. Твердофазные реакции с твердыми продуктами, как известно, протекают крайне медленно даже при высоких температурах и притом с сильным автоторможением. Поэтому их способность к самораспространению весьма удивительно. Твердофазное безгазовое горение (называемое также явлением волновой локализации твердофазных автотормозящихся реакций) было обнаружено

[1, 8, 49, 73] в смесях порошков тугоплавких металлов (Ta, Nb, Mo) с бором и углеродом, а также во многих других системах при сильном разбавлении смеси конечным продуктом. «Твердофазность» процесса была доказана на основании диаграмм состояния (из которых следовало, что температура даже в эвтектических точках выше температуры горения) и тщательного металлографического анализа погашенных образцов (не обнаружившего следов жидкой фазы) при условии непременной предварительной дегазации примесей из шихты. Твердофазное безгазовое горение имеет наименьшие для СВС значения скорости распространения волны $(1 \div 6) \cdot 10^{-3}$ м/с. Типичные размеры зерен металла составляют несколько микрометров, размеры зерен неметалла — на порядок меньше. В ходе твердофазной реакции (она происходит на зерне металла в режиме реакционной диффузии с участием контактных и поверхностных диффузионных стадий) глубокого спекания смеси не происходит — частицы продукта сохраняют размер исходного металла. Твердофазное безгазовое горение очень чувствительно к изменению параметров: ухудшение контакта между частицами (уменьшение плотности), уменьшение удельной поверхности (увеличение размеров частиц), уменьшение температуры горения или увеличение теплопотерь легко приводят к затуханию процесса.

В практике СВС весьма распространен случай, когда (один

$$T^{(1)}_{кип} < T_{ад} < T^{(2)}_{кип} \qquad (6)$$

реагент конденсированный, другой — газообразный). Такой режим реализуется как в гибридных системах (с газообразным компонентом — N_2, H_2, O_2), так и в перемешанных (с летучим компонентом — S, Se, P). В обоих случаях наличие одного реагента в газообразном состоянии, а другого — в виде пористого тела приводит к фильтрационному переносу газа. Процессы СВС, в которых выполняется условие (6), принято называть фильтрационными.

И, наконец, последний случай

$$T_{ад} > T^{(i)}_{кип} \qquad (7)$$

соответствует газофазным реакциям с конденсированным продуктом; в СВС он еще не изучен, несмотря на несомненную важность. Оценки показывают, что такой процесс (названный в [74] конденсационным) можно реализовать в системе Mg+S. Однако для СВС из элементов конденсационный механизм нетипичен.

Предложенная физико-химическая классификация дает представления об основных механизмах процессов СВС. Однако точность условий (3), (6), (7), как было показано на примере безгазового горения, невелика — их надо рассматривать как сильные неравенства.

В многоэлементных системах картина сложнее, возможны комбинированные механизмы.

1.3.3. ТЕПЛОВАЯ ТЕОРИЯ СВС

Процессы СВС, как уже отмечалось, имеют тепловую природу. Они возникают в результате сильного тепловыделения при взаимодействии реагентов и теплопередачи от горячих слоев к холодным (от продуктов к исходным веществам). На интенсивность этих процессов оказывают влияние теплопотери в окружающую среду. Если они велики — волна синтеза распространяться не может. На практике часто осуществляют адиабатические режимы, при которых теплопотери несущественны. Описание СВС с чисто тепловых позиций без учета многообразия СВС-процессов (см. разд. 1.3.2) тем не менее весьма плодотворно.

Уравнения, передающие некоторые закономерности распространения волны синтеза и ее структуры, имеют следующий вид.

Уравнение теплопроводности с источником тепла:

$$C\rho\,\frac{\partial T}{\partial t}=\lambda\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\,\frac{\partial t}{\partial r}+\frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2}\right)+Q\rho\Phi(T,\eta)\qquad(8)$$

Уравнение кинетики:

$$\frac{\partial\eta}{\partial t}=\Phi(T,\eta)\qquad(9)$$

Граничные условия:
$x=0$ (поверхность зажигания); $f(\partial T/\partial x,\ T)=0$ — условие зажигания

$$x=\infty\qquad\frac{\partial T}{\partial x}=\frac{\partial T}{\partial r}=\frac{\partial T}{\partial \varphi}=0\qquad(10)$$

$r=R$ (боковая поверхность образца) $-\lambda\dfrac{\partial T}{\partial r}=$

$=\alpha_{эф}(T-T_0)$ — теплопотери

$r=0$ (ось образца) $\dfrac{\partial T}{\partial r}=0$ — условие симметрии

Условия периодичности:

$$T(x,r,\varphi)=T(x,r,\varphi+2\pi)$$
$$\eta(x,r,\varphi)=\eta(x,r,\varphi+2\pi)\qquad(11)$$

Начальные условия:

$$t=0,\qquad T=T_0,\qquad \eta=0\qquad(12)$$

где C — теплоемкость; ρ — плотность; T — температура, t — время; λ — коэффициент теплопроводности; x, r, φ — соответственно осевая, радиальная и тангенциальная координаты; Q — тепловой эффект реакции; $\Phi(T,\ \eta)$ — кинетическая функция ($Q\Phi$ часто называют функцией тепловыделения или функцией источника); η — степень превращения; R — радиус образца; $\alpha_{эф}$ — эффективный коэффициент теплоотдачи с поверхности образца в окружающую среду.

Система уравнений, описывающая некоторые закономерности СВС — распространение фронта, простейшую структуру волны, пределы гашения, неустойчивые режимы, решалась с помощью ЭВМ при тех или иных упрощениях во многих работах (см. [75—77]). Наиболее часто встречающийся случай — стационарное адиабатическое распространение плоской волны — может быть проанализирован с помощью более простой системы уравнений:

$$\lambda\frac{d^2T}{dx^2}-C\rho U\frac{dT}{dx}+Q\rho\Phi(T,\eta)=0\qquad(13)$$

$$-U\frac{d\eta}{dx}+\Phi(T,\eta)=0\qquad(14)$$

с граничными условиями

$$x=-\infty\qquad T=T_0,\qquad \eta=0$$
$$x=+\infty\qquad T=T_{ад},\qquad \eta=\eta_p\qquad(15)$$

Температуру адиабатического горения $T_{ад}$ и равновесную степень превращения η_p (часто $\eta_p=1$) определяют методами химической термодинамики (см. разд. 1.3.1). Решения (13)—(15), проведенные числовыми и аналитическими методами [75—77], раскрывают вид важных зависимостей $T(x)$, $\eta(x)$, $U(T_{ад})$. Последние чувствительны к виду кинетической функции $\Phi(T,\ \eta)$. В тепловой теории СВС, как обычно в теории горения [78], рассматривается традиционный класс функций со слабым автоторможением: Φ сильно (по закону Аррениуса) возрастает с ростом температуры и слабо (например, линейно) убывает с увеличением степени превращения. Кроме того, немаловажное значение имеет характерное для СВС отсутствие диффузионного переноса продукта реакции в направлении движения волны. Типичная структура волны, вытекающая из решения уравнений (13)—(15) приведена (схематично) на рис. 1.7. Ее специфические черты: скорость тепловыделения достигает максимума при температурах, близких к $T_{ад}$; зона реакции (тепловыделение) по протяженности намного меньше прогретого слоя: температурный профиль (рис. 1.7, *а*) намного шире концентрационного (рис. 1.7, *в*);

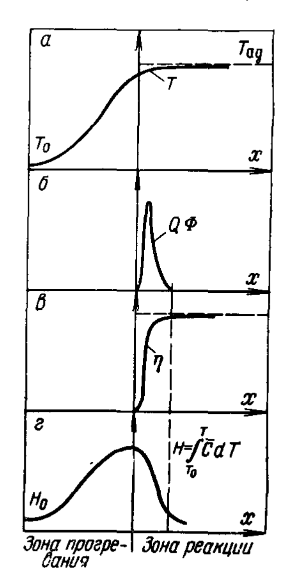


Рис 1.7. Типичная структура волны горения в тепловой теории (для кинетической функции со слабым автоторможением):
а — профиль температуры, *б* — тепловыделение; *в* — степень превращения; *г* — энтальпия.

полная энтальпия в волне выше, чем в исходных веществах (конечных продуктах) и достигает максимума в конце зоны прогревания (рис. 1.7, *г*).

Представление об узких зонах реакции в волне было развито Зельдовичем [78, 79] в теории распространения пламени и позволило ему предложить приближенный метод расчета скорости горения. Полагая, что $\Phi(T, \eta) = z \exp(-E/RT)\,\varphi(\eta)$, и используя метод Зельдовича, можно получить:

$$U^2 = \nu(\eta_p)\, a \frac{c}{Q}\, \frac{RT^2_{ад}}{E}\, z \exp(-E/RT_{ад}) \qquad (16)$$

$$\nu(\eta_p) = \left[\int\limits_0^{\eta_p} \frac{\eta_p - \eta}{\varphi(\eta)}\, d\eta\right]^{-1} \qquad (17)$$

где $a = \lambda/c\rho$ — температуропроводность вещества.

Выражение (16) устанавливает фундаментальную связь между скоростью распространения волны и температурой горения, неоднократно подтвержденную экспериментами. Зависимость U от $T_{ад}$ более сильная, чем от других параметров, и поэтому многие из них влияют на U преимущественно через изменение $T_{ад}$ (соотношение реагентов, разбавление шихты, диаметр, начальная температура).

Многие экспериментальные данные о СВС, относящиеся к величинам U и $T_г$ (см. разд. 2.1 и 2.2) могут быть проанализированы с помощью уравнений (2), (16) и (17). Что касается структуры волны, то здесь тепловая теория дает неудовлетворительные результаты — в большинстве случаев экспериментальные профили температур не подтверждают концепцию узких зон реакции, что связано с нарушением положения о слабом автоторможении тепловыделения.

Успешно развивается теория неустойчивого горения систем СВС. Малость коэффициента диффузии по сравнению с коэффициентом температуропроводности в конденсированной среде, приводящая к отсутствию типичного для газовых пламен [78] подобия профилей температуры и концентрации и появлению «избытка» энтальпии в волне (см. рис. 1.7, *г*) создает условия для неустойчивого горения. Исходя из представлений о существовании критического значения безразмерного интегрального «избытка» энтальпии, в работе [75] получена формула для предела устойчивого горения:

$$\varkappa = 2{,}5\, \frac{c}{Q}\, \frac{RT^2_{ад}}{E} \left(3{,}64 - \frac{Q}{cT_{ад}}\right) = 1 \qquad (18)$$

Неустойчивое горение наступает при $\varkappa < 1$. Из (18) следует, что его можно вызвать, понижая $T_{ад}$. В экспериментах неустойчивость процесса часто наступает при разбавлении шихты конечным продуктом, при отклонении состава от стехиометрических соотношений, т. е. тогда, когда $T_г$ заметно уменьшается.

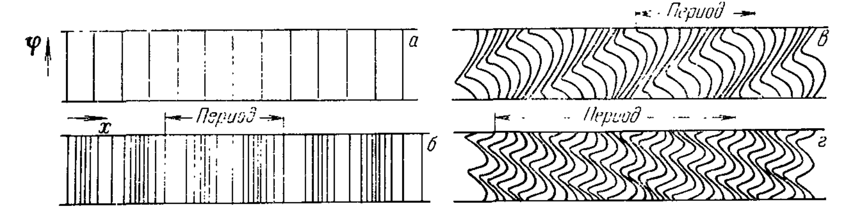


Рис. 1.8. Линии фронта различных режимов горения:
а — стационарное; *б* — автоколебательное; *в*, *г* — спиновое.

В работе [76] при решении на ЭВМ системы уравнений (8) (12), усредненной по радиусу, впервые показано, что с ее помощью при разных значениях параметров можно описать стационарные, автоколебательные и спиновые режимы горения. На рис. 1.8 в координатах x и φ построены линии фронта горения (постоянной степени превращения) через равные промежутки времени (ввиду иллюстративного характера рисунка числовые значения величин не приведены) для стационарного (*а*) и нестационарных автоколебательного (*б*) и спиновых (*в* и *г*) режимов горения. Для всех случаев линии фронта расположены периодически, что свидетельствует об установившемся режиме распространения. Для стационарного и автоколебательного режимов горения характерно наличие плоского фронта (вертикальность линий). Расчеты обнаружили существование двух устойчивых пространственно неоднородных структур спинового режима горения с одним и с двумя очагами.

Теоретические исследования сыграли важную роль в развитии представлений о природе автоколебательного и спинового горения, связав их с проблемой устойчивости горения. Согласно [76], автоколебания скорости возникают вследствие чувствительности процесса к малым продольным возмущениям в результате одномерной неустойчивости. Спиновый режим есть результат чувствительности к поперечным возмущениям, т. е. результат проявления двумерной неустойчивости процесса. Он выражает определенную форму упорядочения картины неустойчивого горения. По-видимому, при многомерной неустойчивости процесса возможны и другие формы упорядочения [76, 80, 81].

Интересно , что в первых работах автоколебательное и спиновое горение рассматривали как разные явления вследствие их внешней несхожести (да и системы, в которых они наблюдались, сильно различались). Лишь в последнее время были экспериментально реализованы разные режимы неустойчивого горения в одной и той же химической системе [62, 82].

Таким образом, можно считать, что представления и аппарат тепловой теории процессов СВС, не рассматривающей многих важных для СВС физико-химических процессов, эффективны при описании закономерностей распространения фронта, но дают неточную информацию о структуре волны.

1.3.4. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СВС, СВЯЗАННЫЕ С ГЕТЕРОГЕННОСТЬЮ СРЕДЫ

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез относится к классу гетерогенных процессов с дисперсными реагентами. Реакции СВС, характеризующиеся образованием конденсированных (обычно твердых) продуктов благодаря диффузионным процессам протекают как в реагентах (вследствие некоторой, иногда значительной, растворимости), так и в продуктах реакции (так называемая реакционная диффузия). Наличие пленки продукта, разделяющей реагенты и препятствующей взаимодействию, может приводить к сильному автоторможению реакций СВС.

Гетерогенность среды влияет на кинетические закономерности процессов СВС, что учитывается в общей постановке задачи о горении. Этот учет заключается в совместном рассмотрении неодномерных уравнений теплопроводности и диффузии с нелинейными условиями на подвижных границах. Очевидно, что в такой общей постановке задача недоступна для решения. Поэтому основной вопрос теоретического исследования заключается в нахождении физически обоснованных приемов гомогенизации гетерогенной среды.

Такой подход сформулирован в работах [66, 20, с. 227] и базируется на следующих соображениях. Поскольку диффузионные процессы в конденсированной фазе протекают намного медленнее, чем тепловые, температурное поле в волне является однородным. Толщина тепловой зоны волны всегда больше размеров частиц основных реагентов и, таким образом, в волне имеет место тепловая гомогенизация. В связи с этим частицы реагентов можно рассматривать как точечные источники тепла, а теплопередачу описывать с помощью эффективных значений теплофизических параметров. Закономерности тепловыделения определяют, исходя из диффузионной задачи для элементарной ячейки (отдельной частицы), которую решают совместно с уравнением, описывающим теплоперенос вдоль перемещения фронта. Более того, для простых ситуаций, например при отсутствии промежуточных продуктов, диффузионное уравнение можно проинтегрировать в изотермических условиях, выразить результат в виде зависимости скорости реакции от температуры и степени превращения исходных веществ в конечные и использовать полученную зависимость в качестве кинетической функции $\Phi(T, \eta)$ (концентрационная гомогенизация). Таким образом, проблема описания сложной пространственно-неоднородной диффузионно-тепловой реагирующей гетерогенной среды может быть сведена к простой теплокинетической, оперирующей однородными полями температур и степеней превращения (как в тепловой теории — см. разд. 3.3).

Вид функции $\Phi(T, \eta)$ (даже для тех простых случаев, когда возможно ее использование в теории СВС), сложен. Он зависит не только от кинетики процесса, но и от структуры шихты. Поэтому для описания тепловыделения в процессах СВС часто используют эмпирический экспоненциальный закон в виде

$$\Phi(T, \eta) = ze^{-E/RT}\, e^{-m\eta} \qquad (19)$$

при $m \gg 1$.

Его применение в задачах о распространении волны горения привело к важным результатам [77, 83, 7, с. 121]. Главный из них — выяснение особенностей структуры волны. Вид ее, полученный путем числовых решений на ЭВМ стационарных уравнений тепловой теории (13)—(15) при $\eta_p = 1$ с учетом (19), изображен на рис. 1.9. По сравнению с классическими структурами, описанными в [78, 79], наблюдается более плавный спад скорости тепловыделения после максимума и соответственно более плавный рост температуры и степени превращения. Иными словами, имеет место более широкая по сравнению с зоной прогревания зона реакции. Максимум скорости тепловыделения находится при температурах, существенно меньших $T_{ад}$, и степенях превращения, существенно меньших единицы. В результате этих особенностей зона тепловыделения (реакции) оказывается разбитой на две подзоны. В одной происходит быстрое тепловыделение, в другой — медленное. Первая определяет скорость распространения волны, вторая — степень превращения исходных веществ в конечные. Интересные эксперименты с обрывом тепловыделения в различных точках подзоны догорания подтвердили постоянство скорости горения. Новые параметры структуры волны T^* и η^*, разделяющие две подзоны, играют принципиальную роль, так как именно эти величины, а не термодинамические $T_{ад}$ и η_p, как в тепловой теории и обычно в теории горения, определяют скорость распространения волны.

Основная задача теории при наличии волн с широкими зонами реакции — это нахождение величин T^* и η^*. Оказалось [77, 83, 7, с. 121], что в случае сильного автоторможения их можно приближенно определить как значения, соответствующие максимуму скорости тепловыделения при объемном протекании реакции в адиабатических условиях и, таким образом, рассчитать априорно, без интегрирования уравнений горения, из условия

$$d\Phi = (\partial\Phi/\partial T)_\eta dT + (\partial\Phi/\partial\eta)_T d\eta = 0$$

в точке $T = T^*$ и $\eta = \eta^*$.

Широкие зоны являются характерной особенностью процессов СВС. Их существование неоднократно регистрировалось в экспериментах и отражалось на структуре температурных профилей (см. разд. 2.3), длительности свечения образца после прохождения волны (она может сильно превышать время тепловой релаксации продукта), на некоторых других закономер-

-1462

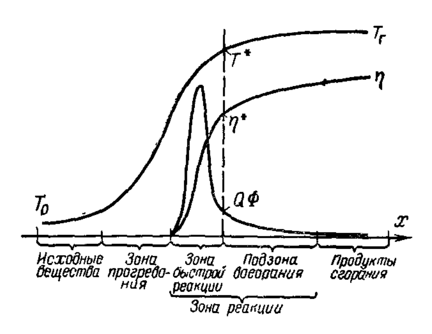


Рис. 1.9. Структура волны, отражающая особенности горения гетерогенных систем.

ностях горения [20, с. 253]. В работе [54] проведена интересная попытка определить вид функции Ф путем обработки профилей температуры для зоны догорания смесей M+2B (для $\eta=0{,}4\div0{,}9$) по уравнениям (13)—(14). Расчет подтвердил наличие экспоненциального закона (19). Полученные значения кинетических параметров указывают на сильное автоторможение ($m=10\div25$).

Значение результатов теории гетерогенного горения для понимания механизма СВС велико. Оказывается, для формирования фронта горения нет необходимости в полном превращении частиц реагентов. Наличие диффузионных затруднений при большом тепловыделении создает возможность для фронтального распространения реакции и при незначительной степени превращения, (толщина пленки, выросшей на частице металла, может быть намного меньше ее радиуса). В связи с этим становится понятным протекание твердофазного безгазового горения, несмотря на крайне низкие значения коэффициентов диффузии в твердой фазе (10^{-10}—10^{-5} см²/с).

Следствием широких зон реакции могут быть повышенные теплопотери и неполнота превращения в конечные продукты. Поэтому теория гетерогенного горения, учитывающая особенности реальных систем СВС, имеет важное практическое значение, дает ключ к управлению не только закономерностями распространения фронта, но и полнотой процессов СВС.

Следует отметить, что в некоторых случаях при горении систем СВС могут иметь место и узкие зоны реакции. Однако их существование в процессах СВС следует рассматривать скорее как исключение из правила.

Теория гетерогенного горения систем СВС получила дальнейшее развитие — исследованы закономерности жидкофазного безгазового горения [84], предложена модель горения с капиллярным растеканием [85], описаны волны горения с тепловой гетерогенностью [86], рассмотрены фильтрационные процессы [87—91].

1.3.5. ХИМИЧЕСКАЯ СТАДИЙНОСТЬ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

На распространение волн в процессах СВС часто влияют сопутствующие физико-химические эффекты, роль которых может быть существенна. К ним относятся главным образом эффекты стадийности химического превращения и фазовые переходы.

Стадийность горения возможна в бинарных системах с неоднофазными диаграммами состояния и в многокомпонентных смесях. В последнем случае стадийность химических превращений предопределена составом смеси и является в какой-то мере заданной.

Теоретический анализ стадийного горения проведен на примере протекания двух последовательных [92] и двух параллельных [93] экзотермических реакций первого порядка. Решалась система уравнений типа (13)—(15) с двумя кинетическими уравнениями и двухчленным источником тепла.

Исследуя параллельные реакции СВС: авторы [93] нашли два решения уравнений горения, обусловленные различными маршрутами реакции, и гистерезисный переход между ними. Обнаружена неединственность стационарных решений в гистерезисной области, что наблюдается в процессах распространения волн горения впервые. Возможность того или иного режима горения в этой области однозначно зависит от условий зажигания, что было подтверждено экспериментально при исследовании процессов СВС в системе титан — углерод — водород (см. [38]). В определенном интервале P_{H_2} при «мягком» зажигании слабым тепловым импульсом возникал низкоскоростной режим горения с образованием TiH_2 (углерод не реагировал), при «жестком» зажигании (сильным тепловым импульсом) — в волне образовывался карбид титана и наблюдались более высокие линейные скорости горения. Независимо от интенсивности зажигания при высоких давлениях возбуждался только «гидридный» режим, при низких — «карбидный».

В процессах СВС стадийность сказывается на профиле температур. Однако однозначно расшифровать профиль с доказательством стадийной природы тех или иных процессов — весьма сложная задача.

Экспериментальным признаком стадийного протекания СВС может служить наличие промежуточных продуктов. Их фиксируют путем анализа закаленных образцов. Таким способом были обнаружены промежуточные продукты в системах Ta—N (однофазный TaN [30]), Ti—N и Zr—N (однофазные твердые растворы [9, 30]), Nb—C—N (гексагональные карбонитриды [39]).

Изучение процессов СВС с последовательными химическими стадиями представляет практический интерес в плане изыскания условий образования в значительных количествах промежуточных продуктов и их выделения.

Фазовые превращения протекают в волне иначе, чем химические реакции. Они не формируют структуру волны, но могут внести в нее принципиальные изменения. Впервые их роль была отмечена в экспериментальной работе [12]. Согласно представлениям, развитым в [80, 94], механизм фазового перехода в волне может быть различным в зависимости от того, в каких участках волны он протекает, т. е. от соотношения между

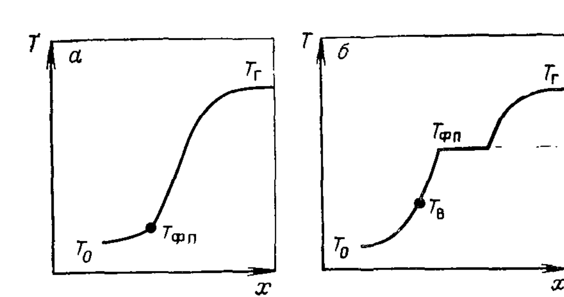


Рис. 1.10. Режимы фазового перехода [94]:
а — режим Стефана; *б* — режим химического превращения.

температурой фазового перехода $T_{ф.п}$ и температурой воспламенения в волне $T_в$).

Если $T_0 < T_{ф.п} < T_в$, фазовый переход локализован на поверхности с температурой $T_{ф.п}$, разделяющей две фазы. Температурный профиль в этой точке имеет излом (рис. 1,10, *а*). Поверхность перемещается со скоростью волны под действием теплового потока из высокотемпературной области. Это хорошо известный режим Стефана. В этом случае фазовый переход существенного влияния на скорость горения не оказывает. Он изменяет лишь суммарный тепловой эффект процесса (1). Скорость горения определяется процессами в новой фазе.

Совсем иная картина наблюдается, когда фазовый переход протекает в зоне реакции ($T_в < T_{ф.п} < T_г$). В этом случае может возникнуть новый режим — режим химического превращения. Его скорость контролируется не тепловым потоком, а тепловыделением от химической реакции. Благодаря этому фазовый переход протекает в слое, который имеет определенную протяженность и постоянную температуру, равную $T_{ф.п}$. Структура температурного профиля искажается, на нем возникает изотермический участок (рис. 1.10, *б*). Скорость выделения тепла реакцией равна скорости поглощения при фазовом переходе на этом участке. Скорость горения контролируется процессами, предшествующими фазовому переходу, а зона фазового перехода экранирует действие более высокотемпературных участков волны.

Критическое значение температуры фазового перехода, разделяющее оба режима, может быть близко к $T_г$ при узких зонах реакции либо заметно отличаться при широких зонах. Интересен вывод теоретического анализа: фазовые переходы в исходных реагентах, полностью расходующихся в реакции, всегда протекают в режиме Стефана.

Фазовые переходы распространены в процессах СВС. Они проявляются на профиле температуры, создавая изотермические площадки, и перемещают «ведущую» реакцию из одного участка волны к другому.

Теория стадийных процессов, связанных с химическими превращениями и фазовыми переходами, играет важную роль при изучении механизма СВС и расшифровке волновых структур.

1.4. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ

1.4.1. ХИМИЧЕСКИЕ СИНТЕЗЫ

Теоретические и экспериментальные исследования закономерностей и механизма горения конденсированных систем заложили научные основы СВС как нового эффективного метода синтеза бескислородных тугоплавких веществ (боридов, карбидов, нитридов, силицидов), оксидов, интерметаллидов, гидридов, халькогенидов, фосфидов и других неорганических соединений.

Следует подчеркнуть принципиальную особенность СВС — образование соединения (синтез) является и причиной, и следствием процесса. Эта особенность выражает саморегулирование, основанное на сочетании прямых и обратных воздействий (синтез возможен лишь при высокой температуре, но такая температура возникает только благодаря синтезу). Это, конечно, ограничивает возможности СВС необходимостью использовать экзотермические системы, однако позволяет полностью использовать химическую энергию самой системы и создавать удобные условия для синтеза (более высокая, чем при традиционных печных процессах, температура; малые времена реакции; простая аппаратура). Более подробно об этом см. [95].

При синтетических работах основное внимание обращалось на создание условий, обеспечивающих получение продуктов нужного (заданного) химического и фазового состава. В большинстве случаев это сводилось к требованиям полноты превращения и однофазности продукта.

В системе М—С синтезированы карбиды предельного состава TiC, ZrC, HfC, NbC, TaC, WC, «полукарбиды» Nb_2C, Ta_2C, нестехиометрические карбиды TiC_x, ZrC_x, TaC_x ($x=0,6 \div 0,99$), твердые растворы карбидов $TiC—Cr_3C_2$, $TiC—Mo_2C$, TiC—WC, TiC—ZrC, $TiC—WC—Mo_2C$, неметаллические карбиды B_4C, Al_4C_3, SiC [20, 49, 73, 96]. Процесс СВС в смесях порошков металлов с сажей проходит легко и в вакууме и в инертном газе. В оптимальных условиях получены высококачественные карбиды с содержанием свободного углерода и примесного кислорода $<0,1\%$ (масс.) при $C_{связ}/C_{стех} \approx 0,98$. При синтезе слабоэкзотермических соединений WC, B_4C, Al_4C_3 и SiC был использован дополнительный источник тепла [96].

Сжиганием металлов в азоте синтезированы мононитриды TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, $TaN_{гекс}$, $TaN_{куб}$, «полунитриды» Nb_2N, Ta_2N, нестехиометрические (в том числе «сверхстехиометрические») нитриды TiN_x ($x=0,5 \div 0,98$), ZrN_x ($0,56 \div 0,98$), HfN_x ($0,8 \div 0,9$), NbN_x ($0,85 \div 1,02$), TaN_x ($0,9 \div 1,2$), твердые растворы азота в металлах TiN_x ($0,08 \div 0,32$), ZrN_x ($0,22 \div 0,4$); неметаллические нитриды BN, AlN, Si_3N_4 [9, 11, 15, 30, 51]. Основная задача — обеспечение однородности продукта сгорания — решается либо установлением послойных режимов фильтраци-

онного горения, либо созданием условий для полного догорания [15].

Для синтеза нестехиометрических нитридов необходимо, чтобы после послойного процесса горения с определенной степенью азотирования (соответствующей области гомогенности) не происходило догорание. Это возможно, если продукт сгорания теряет проницаемость (спекается или сплавляется). Интересно, что при длительном остывании в продуктах происходит гомогенизация (выравнивание состава), и это способствует образованию высококачественных нитридов. Регулируя процесс при высоких давлениях, удается синтезировать и слабоазотированные однофазные продукты — твердые растворы азота в титане и цирконии [9, 30] и сверхстехиометрические нитриды [32, 51, 97].

При горении в азоте не происходит восстановления оксидных пленок, поэтому содержание кислорода в нитридах обычно выше, чем в карбидах [иногда доходит до 0,5% (масс.)] Тем не менее метод СВС обеспечивает получение наиболее чистых нитридов [10, с. 5, с. 50].

Кубическая модификация TaN, обладающая аномально высокой для нитридов переходных металлов микротвердостью, была впервые получена именно методом СВС [11].

При горении в водороде синтезированы гидриды переходных металлов TiH_2, ZrH_2, $NbH_{1,5}$ VH_2, Pr_2H_2, DyH_2, TbH_2, CdH_2 и т. д. и интерметаллидов $Zr_2NiH_{4,9}$, $ZrNiH_3$, $ZrCoH_5$, $ZrCoH_?$ и т. д. [10, с. 35; 34, 39, 56, 57, 98]. Существенно, что при горении металлов наблюдается сильная диссоциация продукта и обычно образуются твердые растворы с невысоким содержанием водорода. Гидридные фазы формируются в результате равновесного догидрирования при остывании, поэтому для полноты реакции необходимо медленное охлаждение. СВС позволяет получать гидриды с более высоким содержанием водорода, чем другие методы. При синтезе гидридов интерметаллидов развивается очень низкая для СВС температура — 600—700 К и распространение волны не сопровождается свечением. Таким образом, методом СВС можно проводить синтезы и в довольно «мягких» условиях.

В системе *M*—B синтезированы дибориды TiB_2, ZrB_2, HfB_2, VB_2, NbB_2, TaB_2, монобориды TiB, VB, NbB, TaB, а также V_3B_2, Nb_3B и однофазные твердые растворы диборидов TiB_2—CrB_2, TiB_2—MoB_2, ZrB_2—CrB_2 [19, 20, 46, 48, 99]. Наличие промежуточных продуктов, способных вести процесс синтеза, затрудняет обеспечение однофазности. Содержание свободных элементов в боридах составляет не более 0,2% (масс.), что свидетельствует о высокой чистоте продуктов, полученных СВС.

Такая же, но более сложная в химическом отношении картина наблюдается при синтезе силицидов [23, 24, 37, 100]. Методом СВС удалось получить однофазные силициды Ti_5Si_3, ZrSi, $ZrSi_2$, $MoSi_2$. Однофазности продукта способствует повышение начальной температуры. При T_0=600—700 К были синтезированы однофазные силициды $TiSi_2$, Ti_2Si и др. Качество силицидов высокое — так, содержание непрореагировавшего кремния в $MoSi_2$ составляет менее 0,05% (масс.).

При синтезе интерметаллидов — соединений в большинстве своем слабоэкзотермических — необходимо предварительное нагревание [12, 35, 36, 39, с. 74]. При T_0=500÷1000 К были синтезированы TiAl, $GeAl_2$, Ge_5Al_2, Nb_2Al, Nb_3Al, $NbAl_3$, $NbGe_2$, $MoAl_2$, WAl_4, NiTi, CoTi. Лишь NiAl и CoAl могут быть получены без подогревания.

Ряд соединений был синтезирован в системах *M*—S, Se, P. К ним относятся сульфиды: MoS_2, WS_2, NbS_2, MoS_2—NbS_2, селениды WSe_2, $MoSe_2$, $NbSe_2$, $TaSe_2$, $MoSe_2$—$NbSe_2$, фосфиды Co_2P, Ni_3P, $Ni_{12}P_5$, Ni_2P, Ni_5P_4, FeP, Fe_2P, Ti_3P, TiP, Mn_3P, Mn_2P, MnP [25, 26, 28, 29, 101]. При синтезе этих соединений основное внимание обращалось на летучесть неметалла, которая могла приводить к его недостатку в конечном продукте. Синтезирован ряд сложных сульфидов: $LaNbS_3$, $LaTaS_3$, $CeNbS_3$, $CeTaS_3$, $NdNbS_3$, $NdTaS_3$ и т. д., полученных при разбавлении шихты дисульфидом редкоземельного металла [42, 43].

В настоящее время в СВС широко используют в качестве реагентов и различные соединения — гидриды, азиды, сплавы, оксиды металлов и др. [44, 46, 48, 102]. Это расширило сырьевую базу и соответственно ассортимент продуктов. Интересные результаты получены по синтезу простых и сложных оксидов при использовании пероксидных соединений, нитридов и нитратов [41]. Авторы [47] осуществили СВС в смесях порошков простых оксидов с образованием сложных.

Продукты СВС пользуются спросом благодаря своей чистоте, доступности, повышенной химической стойкости и полезным физическим свойствам. Они представляют и большой научный интерес. Так, вследствие особой чистоты они оказались удобными объектами для структурных нейтронографических исследований [10, с. 50, с. 60], а их повышенная химическая стойкость привела, в частности, к разработке новых методик химического анализа. Сопоставление продуктов СВС (по строению и свойствам) с аналогичными соединениями, полученными другими методами, стало привычной схемой исследования (см., например, [10, с. 5, с. 47; 98]).

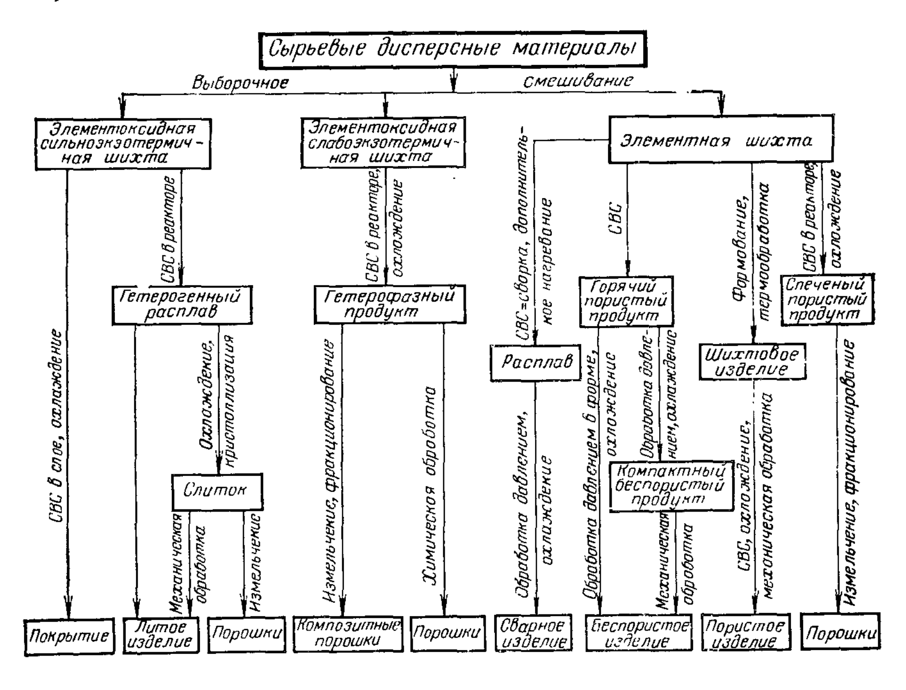
Физические свойства продуктов СВС разнообразны и ценны. Среди них есть соединения, обладающие очень высокой температурой плавления (до 4300 К), жаростойкостью и жаропрочностью, высокой твердостью и износоустойчивостью, сверхпроводимостью, диэлектрическими свойствами при высоких температурах, низкими значениями коэффициента трения в воздухе и в вакууме и т. д.

Методом СВС получено свыше 200 соединений. Число их непрерывно растет.

1.4.2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВС В ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Некоторые направления использования СВС в технологии неорганических материалов представлены в виде схемы. Сведения о специальных исследованиях материаловедческого характера частично содержатся в работах [3—5]. Одним из самых распространенных видов материалов, полученных СВС, являются порошки. Их ассортимент разнообразен. Для их производства созданы и внедрены опытно-промышленные установки (конструкции ИХФ АН СССР) с производительностью 100 тонн продукта в год при единовременной загрузке реактора 20—50 кг. Порошки СВС (для практических целей производят продукты около 30 наименований) применяют в качестве зернистого материала в абразивной технике и сырья для порошковой металлургии, для нанесения защитных покрытий. Из порошков СВС изготавливают высокотемпературные нагреватели, износостойкие детали, минералокерамические резцы, жаростойкие испарительные элементы, узлы трения и др.

Схема использования СВС в технологии неорганических материалов



Таким образом, порошки СВС в большинстве случаев являются промежуточным технологическим продуктом. Более современным и принципиально важным является прямое получение методом СВС конечной продукции (изделий заданной

формы и размеров, сварных изделий), а также прямое нанесение покрытий.

Развиваются три направления в технологии прямого получения изделий. В первом используют естественное спекание продуктов в волне горения. Для этого стараются уменьшить примесное газовыделение, влияющее на объемные изменения в ходе СВС и искажающее форму продукта. Таким способом легко получать пористые изделия (пористость в пределах 5—10%). Во втором направлении горячий (неостывший) продукт СВС подвергают деформационным воздействиям — прессованию, экструзии, прокату и др. Таким способом удается получать изделия с остаточной пористостью <0,2%. Если продукт СВС образуется в жидком состоянии (в виде расплава), для получения изделий используют литье (третье направление). Получение литых изделий из тугоплавких материалов, имеющих температуру плавления 3000—3500 К, — уникальная задача, решение которой стало возможным при использовании метода СВС.

Прямое получение изделий СВС требует более сложного оборудования и в настоящее время реализовано на опытных установках.

Привлекает внимание возможность сварки и наплавки методами СВС, позволяющих решать трудные задачи по соединению тугоплавких материалов.

С помощью СВС решаются задачи и по созданию новых материалов (можно отметить композитные тугоплавкие порошки, новые марки твердых сплавов, литую керамику).

Успешное и перспективное применение метода СВС в технологии неорганических материалов стало возможным благодаря специфическим особенностям процесса. Главная из них — это быстрый внутренний саморазогрев за счет высвобождения химической энергии, который позволяет одновременно и синтезировать материал, и подготавливать его для высокотемпературной обработки. Это достоинство СВС создает уникальные возможности для изготовления крупных изделий; на этом пути можно ожидать принципиально новых технологических решений.

Новая научно-техническая область, сформировавшаяся в результате теоретических и прикладных исследований СВС, активно развивается. Задачи управления скоростью, температурой и степенью протекания процессов СВС из элементов, химическим и фазовым составом образующихся продуктов — это уже в основном пройденный этап. Здесь, по-видимому, будут совершенствоваться приемы и схемы, которые укрепят позиции СВС как метода высокотемпературных физико-химических исследований. Сейчас в первую очередь необходимо исследовать структурно-динамические аспекты СВС, касающиеся механизма формирования структуры конечных продуктов в волнах горения и приемов тонкого регулирования процесса. Задачей химии СВС является изучение сложных систем с участием в реакциях со-

единений и сплавов и образованием многокомпонентных материалов. Тут таятся неисчерпаемые резервы СВС. Прямое получение методом СВС изделий требует непростого, нестандартного оборудования. Начинает создаваться новая, специализированная техника. Промышленное освоение СВС продолжается и развивается по пути внедрения как новых технологий, так и новых материалов.

1.5. ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 255221, 1967 (СССР). Пат. 2088668, 1972 (Франция). Пат. 3726642, 1973 (США). Пат. 1321084, 1974 (Великобритания). Пат. 56—27441, 1981 (Япония).
2. **Мержанов А. Г., Боровинская И. П.** — ДАН СССР, 1972, т. 204, № 2, с. 366—369.
3. **Мержанов А. Г.** — Вестн. АН СССР, 1976, № 10, с. 76—84.
4. **Мержанов А. Г.** — Там же, 1979, № 8, с. 10—18.
5. **Мержанов А. Г.** — Там же, 1981, № 10, с 30—36.
6. **Borovinskaya I. P.** — Archiwum Procesow Spalania, 1974, v. 5, № 2, p. 145—162.
7. **Боровинская И. П.** — В кн.: Горение и взрыв. М., Наука, 1977, с. 138—148.
8. **Merzhanov A. G., Borovinskaya I. P.** — Combustion Sci. a. Technol., 1975, v. 10, p. 195—201.
9. **Боровинская И. П., Лорян В. Э.** — Порошковая металлургия, 1978, № 11, с. 42—45.
10. **Ратников В. И., Энман В. К.** — В кн.: Проблемы технологического горения. Черноголовка, 1981, т. II, с 8 -12.
11. А. с. 264365, 1969 (СССР).
12. **Маслов В. М., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.** — ФГВ, 1976, № 5, с. 703—709.
13. **Мержанов А. Г., Боровинская И. П.** — В кн.: Отчет ФИХФ, Черноголовка, 1970. 39 с.
14. **Гальперин Л. Н., Колесов Ю. Р., Зеленов Н. А.** — Измер. техн., 1971, № 4, с. 23—25.
15 **Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Володин Ю. Е.** — ДАН СССР, 1972, 204, № 2, с. 905—908.
16 **Маслов В. М., Неганов А. С. и др.** — ФГВ, 1978, № 6, с. 73—82.
17. **Боровинская И. П., Мержанов А. Г.** — В кн.: Металлотермические процессы в химии и металлургии. Новосибирск, Наука СО, 1971, с. 58—65.
18. **Мержанов А. Г., Филоненко А. К., Боровинская И. П.** — ДАН СССР, 1973, т. 208, № 4, с 892—894.
19. **Боровинская И. П., Мержанов А. Г. и др.** — ФГВ, 1974, № 1, с. 4—15.
20. **Мартыненко В. М., Боровинская И. П.** — В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975, с. 127—131.
21. **Шкиро В. М., Нерсисян Г. А. и др.** — Порошковая металлургия, 1979, № 4, с 14—17.
22. А. с. 644728, 1979 (СССР). Пат. 4161512, 1979 (США).
23 **Саркисян А. Р., Долуханян С. К., Боровинская И. П.** — Порошковая металлургия, 1978, № 6, с 14—18
24. **Долуханян С. К., Саркисян А. Р. и др.** — В кн · Высокотемпературные бориды и силициды. Киев, Наукова думка, 1978, с. 44—47.
25. **Мержанов А. Г., Боровинская И. П. и др.** — Изв. АН СССР, неорг. матер., 1977, т. 13, № 5, с. 811—814.
26. **Прокудина В. К., Калихман В. Л. и др.** — Порошковая металлургия, 1978, № 6, с. 48—52.
27. **Маслов В. М., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.** — ФГВ, 1978, № 5, с. 79—85.
28. **Мучник С. В., Черногоренко В. Б. и др.** — Изв. АН СССР, неорг. матер., 1979, т. 15, № 4, с. 608—610; Порошковая металлургия, 1979, № 6, с. 7—12.
29. **Мучник С. В., Черногоренко В. Б., и др.** — В кн.: Химия и технология фосфидов и фосфорсодержащих сплавов. Киев, изд-во ИПМ АН УССР, 1979, с. 25—31.
30. **Боровинская И. П., Лорян В. Э.** — ДАН СССР, 1976, т. 231, № 4, с. 911—914.
31. **Питюлин А. Н. Щербаков В. И. и др.** — ФГВ, 1979, № 4, с. 9—17.
32. **Питюлин А. Н.** — В кн.: Кинетика физико-химических реакций. Черноголовка, 1977, с. 91.
33. **Мержанов А. Г., Боровинская И. П.** — Журн. ВХО им. Д И. Менделеева, 1979, т. 24, № 3, с. 223—227.
34. **Долуханян С. К., Нерсесян М. Д. и др.** — ДАН СССР, 1976, т. 231, № 3, с. 675—678.
35. **Итин В. И., Братчиков А. Д., Постникова Л. Н.** — Порошковая металлургия, 1980, № 5, с. 24—28.
36. **Итин В. И., Братчиков А. Д. и др.** — ФГВ, 1981, № 3, с. 62—67.
37. **Саркисян А. Р., Долуханян С. К.** — В кн.: Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по технологическому горению. Черноголовка, октябрь 1978, с. 130—132.
38. **Merzhanov A. G.** — Archivum Combustionis, 1980, № 1/2, p. 23—48.
39. **Долуханян С. К., Акопян А. Г. и др.** — В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем. Черноголовка, 1980, с. 60—63.
40. А. с. 557117, 1977 (СССР). А. с. 589276, 1978 (СССР). А. с. 594204, 1978 (СССР).
41 **Верещагин А. Л., Свиридов В. В.** — ДАН СССР, 1978, т. 240, № 3, с. 602—604.
42. А. с. 715472, 1980 (СССР).
43. **Казарбина Т. В., Максимов Ю. М. и др.** — Изв. АН СССР, неорг. матер., 1980, т. 16, № 11, с 2014—2018.
44. **Мержанов А. Г., Юхвид В. И., Боровинская И. П.** — ДАН СССР, 1980, т. 255, № 1, с. 120—124.
45. **Мамян С. С., Мержанов А. Г.** Термодинамический анализ возможности получения нитридов, карбидов титана, циркония и тантала в режиме горения (препринт ОИХФ АН СССР). Черноголовка, 1978. 34 с.
46. А. с. 545585, 1977 (СССР).
47. **Болдырев В. В., Александров В. В. и др.** — ДАН СССР, 1977, т. 233, № 2, с. 395—397.
48. **Новиков Н. П., Боровинская И. П., Болдырев В. В.** — ФГВ, 1977, № 3, с. 342—348.
49. **Шкиро В. М., Нерсисян Г. А., Боровинская И. П.** — Там же, 1978, № 4, с. 58—64.
50. **Максимов Ю. А., Мержанов А. Г., Кирдяшкин А. И.** — В кн.: Проблемы технологического горения. Черноголовка, 1981, т. I, с. 53—55.
51. **Боровинская И. П., Питюлин А. Н.** — ФГВ, 1978, № 1, с. 137—140.
52. **Гальперин Л. Н., Неганов А. С. и др.** — Приборы и техн. экспер., 1975, № 6, с. 165—167.
53. **Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсисян Г. А.** — ДАН СССР, 1980, т. 250, № 4, с. 880—884.
54. **Зенин А. А., Мержанов А. Г. Нерсисян Г. А.** — ФГВ, 1981, № 1, с. 79—90.
55. **Азатян Т. С., Мальцев В. М. и др.** — Там же, 1980, № 2, с. 37—42.
56. **Азатян Т. С., Мальцев В. М. и др.** — Там же, 1978, № 6, с 88—91.
57. **Азатян Т. С., Мальцев В. М. и др.** — Там же, № 1, с. 43—49.
58. **Андреев В. А., Мальцев В. М., Селезнев В. А.** — Там же, 1980, № 4, с. 18—23.
59 **Михельсон В. А.** — Собр. соч. Новый агроном. М., 1930, т. I. 399 с.
60. **Шкиро В. М., Доронин В. Н., Боровинская И. П.** — ФГВ, 1980, № 4, с. 13—18.
61. **Корчагин М. А., Гусенко С. Н. и др.** — В кн.: Материалы VI Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. Черноголовка, сентябрь, 1980, с. 93.
62. **Максимов Ю. М., Пак А. Г. и др.** — ФГВ, 1979, № 3, с. 156—159.
63. **Шкиро В. М., Боровинская И. П.** — Там же, 1976, № 6, с. 945—948.
64. **Льюис Б., Эльбе Г.** Горение, пламя и взрывы в газах. Пер. с англ./Под ред. К. И. Щелкина и А. А. Борисова. 2-е изд. М., Мир, 1968. 592 с.
65. **Зельдович Я. Б.** — ЖФХ, 1938, т. 11, № 5, с. 685—687.

66. **Merzhanov A. G.** — Archivum Procesow Spalania, 1974, v. 5, № 1, p. 17—39.
67. **Shick H. L.** Thermodynamics of Certain Refractory Compounds, N. Y. — L., Academic Press, 1966, v. 2. 526 p.
68. Janaf Thermochemical Tables. Daw Chemical Co., Midland, Michigon, 1967. 1141 p.
69. **Верятин У. Д. и др.** Термодинамические свойства неорганических веществ. М., Атомиздат, 1965. 460 с.
70. **Мамян С. С., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.** Термодинамический анализ возможности образования карбидов и нитридов титана, циркония и тантала методом СВС в режиме горения (препринт ОИХФ АН СССР). Черноголовка, 1977, с. 1—20.
71. **Агабабян Э. В., Харатян С. Л. и др.** — ФГВ, 1979, № 4, с. 3—9.
72. **Максимов Э. И., Мержанов А. Г., Шкиро В. М.** Там же, 1965, № 4, с. 24—30.
73. **Шкиро В. М., Нерсисян Г. А.** — Там же, 1978, № 1, с. 149—151.
74. **Мержанов А. Г.** — В кн.: Проблемы химической кинетики (80 лет акад. Н. Н. Семенова). М., Наука, 1979, с. 92—100.
75. **Шкадинский К. Г., Хайкин Б. И., Мержанов А. Г.** — ФГВ, 1971, № 7, с. 19—28.
76. **Ивлева Т. П., Мержанов А. Г., Шкадинский К. Г.** — Там же, 1980, № 7, с. 3—10.
77. **Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М. и др.** — ФГВ, 1972, № 2, с. 202—212.
78. **Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А.** — ДАН СССР, 1938, т. 19, с. 693.
79. **Зельдович Я. Б.,** ЖФХ, 1948, т. 22, с. 27.
80. **Мержанов А. Г.** ДАН СССР, 1977, т. 233, № 6, с. 11—30—1133.
81. **Ивлева Т. П., Шкадинский К. Г.** — ФГВ, 1981, № 1, с. 138—140.
82. **Струнина А. Г., Дворянкин А. В.** — ДАН СССР, 1981, т. 260, № 5, с. 1185—1188.
83. **Алдушин А. П., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И.** — ДАН СССР, 1972, с. 204, № 5, с. 1139—1142.
84. **Околович Е. В., Мержанов А. Г. и др.** — ФГВ, 1977, 326—335.
85. **Некрасов Е. А., Максимов Ю. М. и др.** — Там же, 1978, № 5, с. 26—32.
86. **Ивлева Т. П., Мержанов А. Г., Шкадинский К. Г.** — ДАН СССР, 1981, т. 256, № 4, с. 897—900.
87. **Алдушин А. П., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И.** — Там же, 1974, т. 215, № 3, с. 612—615.
88. **Алдушин А. П., Сеплярский Б. С.** — Там же, 1978, т. 241, № 1, с. 72—75.
89. **Алдушин А. П., Сеплярский Б. С.** — Там же, 1979, т. 249, № 3, с. 585—589.
90. **Алдушин А. П., Сеплярский Б. С.** — ФГВ, 1980, № 1, с. 36—45.
91. **Алдушин А. П., Каспарян С. Г.** — ДАН СССР, 1980, т. 252, № 6, с. 1404—1408.
92. **Хайкин Б. И., Филоненко А. К., Худяев С. И.** — ФГВ, 1968, № 4, с. 591—599.
93. **Хайкин Б. И., Худяев С. И.** — ДАН СССР, 1979, т. 245, № 1, с. 155—158.
94. **Алдушин А. П., Мержанов А. Г.** — Там же, 1977, т. 236, № 5, с. 1133—1136.
95. **Мержанов. А. Г.** — Усп. химии, 1975, т. 45, вып. 5, с. 827—848.
96. А. с. 556110, 1977 (СССР).
97. **Петрунин В. Ф., Сорокин Н. И. и др.** — Порошковая металлургия, 1880, № 3, с. 62—64.
98. А. с. 552293, 1976 (СССР).
99. А. с. 431253, 1974 (СССР). А. с. № 465544, 1974 (СССР).
100. **Саркисян А. Р., Долуханян С. К., Боровинская И. П.** — ФГВ, 1979, № 1, с. 112—115.
101. **Chernogorenko V. B., Muchnik S. V. e. a.** — Material Research Bulletin, 1981, № 1, p. 1—6.
102. **Баграмян А. Р., Юхвид В. И., Боровинская И. П.** Закономерности синтеза литых боридов хрома в режиме горения (препринт ОИХФ АН СССР). Черноголовка, 1980, с. 1—24.
103. **Хидиров И., Каримов И. и др.** — ФММ, 1980, т. 49, вып. 2, с. 409—411.

SELF-PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS

A. G. Merzhanov

Summary

The modern state of theoretical and experimental investigation of combustion processes proceeding at self-propagating high temperature synthesis (SHS) of non-organic materials is considered. Phenomenological SHS bases, with description of conditions, character and regularities of propagating of combustion front; measuring of maximum temperatures and thermal effects of processes; study of thermal and concentration structure of synthesis wave, analysis of composition and structure of combustion products are given.

The ideas about the mechanism of SHS, pertinent to substance transformation in the wave from initial reagents to final products are set, a physical and chemical classification of the processes is proposed. Some results of the mathematical SHS theory, based on an investigation of thermodynamic and macrokinetic models are listed. The possibilities and results of using SHS as a method for receiving chemical compounds of different classes (hydrides, borides, carbides, nitrides, intermetallic compounds and other) are described. Some original technological methods for receiving non-organic materials (powders, wares, coats) are reported.

УДК 539.4.019.3

2. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СРЕД НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Е. Д. Щукин, Л. С. Брюханова, Н. В. Перцов

Институт физической химии АН СССР

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет

Самые различные материалы и твердые тела — это прежде всего носители механической устойчивости и прочности. Прочность обычно характеризуют максимальным усилием, которое выдерживает твердое тело, прежде чем в нем начнут появляться заметные деформации и разрушения. Она зависит от состава твердого тела, его структуры, а также от внешних условий — температуры, времени действия силы, вида напряженного состояния и т. д. Кроме того, прочность твердого тела часто очень сильно зависит от той среды, в которой находится твердое тело.

Если твердое тело химически реагирует с окружающей жидкой или газообразной средой или интенсивно растворяется, то возникают разнообразные коррозионные процессы, которые приводят к понижению прочности материалов. Хорошо известно, что борьба с коррозией представляет собой одну из важнейших проблем современной науки и техники.

Вместе с тем существуют многочисленные случаи, когда среда (жидкая либо газообразная), находящаяся на поверхности тела даже в очень малых количествах, без химических реакций, без коррозионных процессов может приводить к сильному понижению прочности твердого тела. Это явление носит название адсорбционного понижения прочности, или «эффекта Ребиндера». Оно было открыто П. А. Ребиндером в 1928 г. при исследовании влияния растворов органических поверхностно-активных веществ на механические свойства природных минералов — кальцита, каменной соли, гипса, слюды. Его физико-химическая суть состоит в следующем. Разрушение твердого тела является процессом развития новых поверхностей, сопровождающегося разрывом межатомных связей; энергия, затрачиваемая на разрушение, определяется энергией разрыва этих связей, т. е. свободной поверхностной энергией данного твердого тела (в расчете на единицу площади образующейся поверхности). Энергия разрыва связей частично компенсируется, если атомы твердого тела образуют новые связи с атомами (молекулами) среды, т. е. если происходит адсорбция соответствующих компонентов среды (поверхностно-активных веществ) на вновь образующихся ячейках поверхности. При этом свободная поверхностная энергия данного тела и вместе с тем работа его разрушения может существенно уменьшиться, что проявляется в понижении прочности и пластичности твердых тел.

Эффекты облегчения процессов разрушения и деформации под влиянием соответствующей поверхностно-активной (адсорбционно-активной) среды установлены для самых разнообразных по составу, микро- и макроструктуре твердых веществ (металлы и сплавы; ионные, ковалентные и молекулярные соединения; кристаллические и аморфные, сплошные и пористые тела).

Всесторонние исследования закономерностей и механизма адсорбционного понижения прочности, получившие всемирное признание, были проведены в нашей стране П. А. Ребиндером и его школой, а также коллективами ученых под руководством С. Т. Кишкина, Я. М. Потака, Г. В. Карпенко, В. В. Панасюка. В последние десятилетия развитию этого направления уделяется также очень большое внимание за рубежом, особенно в США в работах В. Ростокера, А. Вествуда, Р. Латанисиона, Дж. Вестбрука и др.

Эти исследования показали универсальность и фундаментальный характер эффекта Ребиндера, выявили разные формы его проявления, позволили понять причины избирательности действия различных сред, роль химического состава участвующих фаз, значение реальной (дефектной) структуры данного твердого тела, влияние внешних условий (напряженного состояния, температуры, массы и закономерностей распространения активного компонента и т. д.) на форму и степень проявления эффекта.

Обращаясь к истории науки и производства можно сказать, что факт облегчения разрушения твердых тел в присутствии среды был известен и использовался уже очень давно, например, при «мокром» измельчении руды или смачивании точильного камня. Современная наука, та ее область, которую мы вслед за Ребиндером называем физико-химической механикой, установила природу и атомно-молекулярный механизм физико-химического влияния среды на механические свойства твердых тел и открыла тем самым широкие возможности активного вмешательства в эти явления и использования их в нужном направлении.

В многочисленных случаях от эффекта Ребиндера необходимо защищаться, например, при контакте твердого и жидкого металлов в теплообменных установках, при пайке, сварке, при использовании относительно легкоплавких металлических защитных покрытий и др.), при эксплуатации строительных материалов (цементные бетоны и др.) в присутствии влаги и растворов солей, при работе различных полимерных материалов в контакте с углеводородными средами (топлива, масла). Для безопасности работы материала в присутствии поверхностно-активных сред надо выбирать такие технологические условия, чтобы эффект Ребиндера не проявлялся.

В других случаях эффект адсорбционного понижения прочности обеспечивает достаточно интенсивное протекание технологического процесса, в результате чего использование поверхностно-активных компонентов или добавок становится желательным и необходимым. Их применяют в составе смазочно-охлаждающих жидкостей при обработке материалов резанием, в промышленных растворах при бурении горных пород, при помоле и тонком диспергировании самых разнообразных материалов и т. д. Здесь необходимо такое сочетание факторов, которое обеспечивало бы сильное проявление эффекта Ребиндера. Так, применение металлических поверхностно-активных расплавов в качестве смазочно-охлаждающих жидкостей при механической обработке твердых тел приводит к значительной интенсификации процессов резания труднообрабатываемых материалов (углеродистых и высоколегированных инструментальных сталей, жаропрочных хромоникелевых сплавов, титановых сплавов) и экономии инструмента; при этом для оптимальных условий работы режущего инструмента система материал — инструмент — активная среда должна выбираться так, чтобы прочность обрабатываемого материала в контакте с металлическим расплавом в зоне резания понижалась, а инструмент (быстрорежущая сталь или твердый сплав) не испытывал заметного влияния активной среды.

Знание закономерностей и механизма адсорбционного облегчения процессов разрушения и деформации позволяет объяснить и многие геологические процессы, связанные с действием жидких сред (магмы, горячих солевых растворов). И не только объяснить, но и активно использовать новые знания, например, при предсказании возможности землетрясений, при поиске полезных ископаемых.

Предлагаемый обзор, разумеется, не может охватить весь накопленный в этой обширной области экспериментальный и теоретический материал и многочисленные практические приложения; мы ограничимся изложением общих закономерностей эффекта Ребиндера и его молекулярного механизма, проиллюстрируем возможности его использования. Здесь, в статье, рассмотрено преимущественно обратимое физико-химическое взаимодействие со средой на термодинамически равновесной межфазной границе, когда растворение или необратимые химические и электрохимические процессы не имеют места (или не являются определяющими). Вместе с тем четких разграничений здесь нельзя сделать: физическая адсорбция может переходить в хемосорбцию, физико-химическая активация механического разрушения — в механическую активацию химического процесса (коррозия под напряжением, коррозионная усталость), поэтому правильнее говорить о спектре явлений совместного влияния механических напряжений, активной среды и термических активаций на сопротивление материала разрушению. Значительные перспективы в количественном изучении молекулярного механизма рассматриваемого в обзоре эффекта открывают числовые эксперименты динамического типа с применением ЭВМ.

СОДЕРЖАНИЕ

2.1. АДСОРБЦИОННОЕ ПОНИЖЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ (ЭФФЕКТ РЕБИНДЕРА)

Адсорбционное влияние среды и малых добавок поверхностно-активных (адсорбционно-активных) веществ на процессы деформации, измельчения (диспергирования) и разрушения различных твердых тел широко распространено в природе и используется в практической деятельности человека, в частности, при промышленной обработке материалов. Физико-химическое (преимущественно обратимое) влияние среды заключается в уменьшении удельной свободной поверхностной энергии твердого тела под действием среды и в соответствующем облегчении образования новых поверхностей при деформации и разрушении. Отличительная особенность этого эффекта заключается в том, что он наблюдается только при совместном действии поверхностно-активной среды и механического напряжения. Обратимость влияния среды, обусловленная наличием термодинамически устойчивых поверхностей раздела данной твердой фазы и среды, выражается в возможности полного исчезновения наблюдаемых эффектов при удалении среды.

Изучение адсорбционного понижения прочности советской школой физикохимиков привело к установлению общности, специфической избирательности и зависимости эффекта от совокупности физико-химических условий, позволило количественно описать закономерности и раскрыть механизм эффекта, обеспечило разработку общей научной основы для его применения (или предотвращения) [1—5]. В 50—70-х годах обширные исследования влияния среды на прочность и пластичность твердых тел были проведены рядом зарубежных научных школ [6—14]. Опубликованные материалы, включая труды некоторых между-

народных конференций [15, 16], отразили фундаментальное научное значение и многогранную практическую важность исследований в этой области; вместе с тем обнаружились определенные расхождения в трактовке механизма наблюдаемых явлений [17, 18]. Действительно, эффекты, связанные с влиянием среды на механические свойства твердых тел, очень многообразны в конечных макроскопических проявлениях; этим объясняются в значительной мере и противоречия в их интерпретации.

2.1.1. УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ И ХИМИЧЕСКАЯ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ ЭФФЕКТА

В определенных условиях жидкая или газообразная поверхностно-активная среда (особенно родственная по химическому составу и строению) способна очень сильно понизить сопротивляемость тела деформации и разрушению вследствие снижения его поверхностной энергии.

Для проявления эффекта Ребиндера среда должна содержать компоненты, достаточно энергично взаимодействующие с обнажающейся при разрушении поверхностью твердой фазы и способные проникать по дефектам структуры, снижая свободную поверхностную энергию. При слишком слабом взаимодействии атомов твердого тела и среды эффект Ребиндера не наблюдается по термодинамическим причинам — не происходит компенсации разорванных связей. Однако это взаимодействие не должно быть и слишком сильным: в противном случае, например при образовании прочных поверхностных химических соединений, атомы среды теряют миграционную подвижность и не будут проникать достаточно быстро в зону разрушения по кинетическим причинам. «Золотой серединой» оказывается умеренное взаимодействие, характеризуемое небольшими (обычно — положительными) значениями энергии смешения. Это, в частности, наблюдается при физико-химическом подобии среды (или ее компонентов) и твердой фазы — сходству по химическому составу и строению. В результате контакта твердого тела с такой родственной средой его свободная поверхностная энергия сильно уменьшается.

По отношению к твердым металлам такими поверхностно-активными родственными средами оказываются расплавы других, более легкоплавких металлов: ртуть — для цинка и латуней, галлий — для алюминия и его сплавов, висмут — для меди и бронз, цинк — для железа и сталей, кадмий — для титана, и т. д. В этих случаях прочность металлических монокристаллов и поликристаллических металлов может понижаться в два-три и даже десять раз; металл из высокопластичного становится совершенно хрупким.

Согласно критерию Гриффитса, при хрупком (т. е. не сопровождающемся пластической деформацией) разрушении прочность твердого тела P пропорциональна корню квадратному из свободной поверхностной энергии σ [19]:

$$P = \alpha \sqrt{E\sigma/c} \qquad (1)$$

где α — безразмерный коэффициент, близкий по порядку величины к 1; E — модуль упругости; c — длина трещины (или в более общем случае — вообще линейный параметр, характеризующий дефектность структуры).

Следует иметь в виду, что этот критерий представляет собой, по существу, термодинамическое условие образования зародыша разрушения — полости размера c. Он может быть получен приравниванием свободной энергии, выделяющейся при раскрытии трещины, и поверхностной энергии стенок трещины $\sim 2c\sigma$.

В соответствии с критерием Гриффитса понижению прочности в несколько раз должно отвечать снижение свободной поверхностной энергии, грубо говоря, в десять и даже в десятки раз. Если в исходном состоянии для металлов порядок σ составляет 10^3 мДж/м^2, то в условиях резкого понижения прочности при контакте с расплавами следует предполагать снижение σ до 10^2 мДж/м^2 и более. Теоретические расчеты, включая и квантовомеханические, подтверждают это. Такие расчеты, разумеется, носят приближенный характер. Относительно большую надежность дает так называемое локально-координационное («квазихимическое») приближение, развитое в работах Пинеса и Гегузина [20]. Правда, для расчета поверхностей энергии на границе твердого металла с другим — жидким такое приближение не может дать больше, чем оценку порядка величины, но его несомненным преимуществом служит универсальность — приложимость к самым разнообразным системам.

Локально-координационное приближение позволяет установить простую связь между характером диаграммы состояния системы А—В [расположением кривых ликвидуса $x(T)$ и солидуса $y(T)$] и параметрами, описывающими межатомные взаимодействия компонентов: энергиями взаимодействия однородных U_{AA}, U_{BB} и разнородных атомов U_{AB}, температурой и энтропией плавления компонентов T_A, T_B, S_A, S_B. Предполагается, что компонент В имеет более высокую температуру плавления, чем А; при этом x и y — мольные доли более тугоплавкого компонента В соответственно в жидкой и в твердой сосуществующих фазах. Особенно важную роль играет в таком описании «энергия смешения» U_0:

$$U_0 = z[U_{AB} - {}^1/_2(U_{AA} + U_{BB})] \qquad (2)$$

где z — координационное число, показывающее со сколькими атомами соседствует каждый атом; значения U_{AA}, U_{BB}, U_{AB} отнесены к отдельной связи; U_0 — к атому.

Энергия смешения представляет собой параметр, характеризующий отличие во взаимодействии однородных и разнородных атомов (т. е. отклонение системы от идеальности). Используя

для обозначения жидкой и твердой фаз соответственно один и два штриха в верхнем индексе, можно записать уравнения кривых ликвидуса и солидуса в следующем виде:

$$U_0'(1-x)^2 - U_0''(1-y)^2 = -kT\ln(x/y) + S(T-T_B) \qquad (3)$$

$$U_0'x^2 - U_0''y^2 = -kT\ln[(1-x)/(1-y)] + S(T-T_A) \qquad (4)$$

(в простейшем случае предполагается, что обе твердые фазы имеют одинаковое строение и соответственно $S_A \approx S_B = S$).

Локально-координационное приближение позволяет оценить свободную поверхностную энергию отдельных компонентов и межфазную энергию границы раздела σ (при определенных предположениях о строении этой границы) [3, 4]:

$$\sigma = \frac{n'z_b'}{2}\left[U'_{AA}(1-x_1) + U'_{BB}x_1 + \frac{2}{z'}U_0'x_1(1-x_1)\right] -$$

$$-\frac{n''z_b''}{2}\left[U''_{AA}(1-y_1) + U''_{BB}y_1 + \frac{2}{z''}U_0''y_1(1-y_1)\right] +$$

$$+ n^*z_b^*\left\{U^*_{AA}\left(1-\frac{x_1+y_1}{2}\right) + U^*_{BB}\frac{x_1+y_1}{2} +\right.$$

$$\left.+\frac{1}{z^*}U_0^*[x_1(1-y_1) + y_1(1-x_1)]\right\} +$$

$$+ n'\sum_{i=1}^{\infty}\left\{kT\left[x_i\ln\frac{x_i}{x} + (1-x_i)\ln\frac{1-x_i}{1-x}\right] - U_0'(x_i-x)^2 +\right.$$

$$\left.+\frac{z_b'}{z'}U_0'(x_{i+1}-x_i)^2\right\} + n''\sum_{i=1}^{\infty}\left\{kT\left[y_i\ln\frac{y_i}{y} + (1-y_i)\ln\frac{1-y_i}{1-y}\right] -\right.$$

$$\left.- U_0''(y_i-y)^2 + \frac{z_b''}{z''}U_0''(y_{i+1}-y_i)^2\right\} \qquad (5)$$

где n — число атомов на единицу поверхности в слое, параллельном границе раздела: z_b — число соседей данного атома, расположенных в соседнем слое; x_i и y_i — мольная доля компонента B соответственно в жидкой и в твердой фазе в i-том слое, считая от границы раздела (это учет адсорбции компонентов и «размытости» межфазной границы); x и y — средние значения объемной концентрации вдали от границы; величины, относящиеся непосредственно к границе раздела фаз (и имеющие некоторые усредненные значения), отмечены звездочкой.

Можно допустить в простейшем случае (оценка максимального значения σ), что концентрация изменяется скачком на границе раздела фаз, т. е. что $x_i = x$ и $y_i = y$. Допустим также, что $U^*_{AA} = U'_{AA}$, $U^*_{BB} = U'_{BB}$, $U^*_0 = U'_0$ и $n'z'_b = n''z''_b = n^*z^*_b$, т. е. на границе раздела не остается «разорванных» межатомных связей. Тогда выражение (5) можно привести к следующему виду, позволяющему приближенно оценить поверхностную энергию на границе твердого металла с расплавом:

$$\sigma \leqslant \sigma_A(Q_{mA}/Q_{vA})(1-y) + \sigma_B(Q_{mB}/Q_{vB})\,y + (n''z_b''/z'')\,U_0''(y-x)^2 \qquad (6)$$

где Q_{mA}, Q_{mB}, Q_{vA}, Q_{vB} — теплоты плавления и испарения компонентов; σ_A, σ_B — поверхностные энергии чистых компонентов (в жидком состоянии).

Таблица 2.1. Расчетные значения межфазной поверхностной энергии σ на границе твердого и жидкого металлов

B—A	U'_0	U''_0	σ, мДж/м²	B—A	U'_0	U''_0	σ, мДж/м²
	10^{20}, Дж/атом				10^{20}, Дж/атом		
Al — Zn	2,5	3,5	60	Cu — Pb	4,0	5,8	350
Be — Si	4,8	—	130	Ge — Ag	2,2	—	210
Co — Bi	0,1	—	110	Zn — Ga	0,6	1,8	110
Cr — Ni	0,6	2,4	130	Cd — Sn	1,2	3,6	50
Cu — Bi	2,7	—	220	Sn — Ga	0,8	1,8	90

Квадратичные члены, содержащие в качестве сомножителя энергию смешения, обусловлены отклонениями данной системы от идеальности.

Для интересующей нас системы металл — расплав, обнаруживающей сильное охрупчивание (см. табл. 2.1), расчеты показывают многократное снижение σ по сравнению с исходными значениями (при этом обычно система образует бинарную диаграмму эвтектического типа с небольшой растворимостью компонента A в твердой фазе). Расчетные данные согласуются с экспериментальными, полученными по методу И. В. Обреимова (расщепление кристалла, система цинк — ртуть) и по методу Таммана — Удина (нулевая ползучесть, система кадмий — галлий и др.).

Для веществ с ковалентной связью родственными средами могут служить металлические расплавы: для германия — галлий, золото (рис. 2.1), для графита — алюминий, щелочные металлы, железо (в определенных интервалах температур); влияние железа на механические свойства алмаза также определяется в значительной мере понижением свободной межфазной энергии. Легкоплавкие металлы заметно (в 1,5 раза) снижают прочность алюмооксидной керамики. В обычных условиях эти

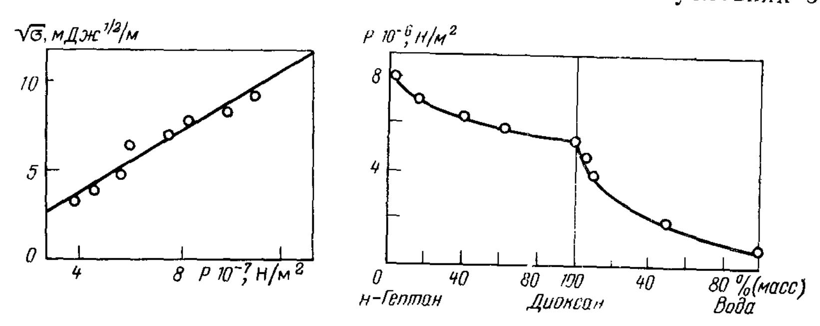


Рис. 2.1. Зависимость между экспериментальными значениями прочности P и расчетными значениями свободной межфазной энергии σ для монокристаллов германия, испытанных при разных температурах в присутствии пленки золота, насыщенной германием (прямая соответствует критерию Гриффитса).

Рис. 2.2. Прочность P поликристаллических образцов хлорида калия в растворах $н$-гептан — диоксан и диоксан — вода

металлы не смачивают оксида алюминия, тем не менее испытания образцов керамики в ванне с расплавом показали, что ювенильная поверхность излома оказывается смоченной расплавом, вследствие чего и наблюдается падение прочности.

По отношению к ионным соединениям, в том числе многочисленным горным породам и минералам, строительным материалам, неорганическим стеклам, родственными средами являются расплавы солей, растворы электролитов, вода, полярные жидкости (рис. 2.2).

Характерным примером может служить закономерное понижение прочности тонкодисперсных пористых структур гидроксида магния в парах воды. Значения прочности P_0 образца в сухом состоянии и P — в условиях адсорбции водяных паров при давлении π были сопоставлены с понижением поверхностной энергии:

$$\sigma_0 - \sigma = -\Delta\sigma = RT \int_0^{\pi} \Gamma(\pi)\, d \ln \pi \qquad (7)$$

где Γ — адсорбция, определяемая по привесу образцов. В координатах $(P_0^2 - P^2)/P_0^2 - \Delta\sigma$, отвечающих уравнению Гриффитса, экспериментальные данные ложатся на прямую и дают правильную оценку σ_0 [5].

По отношению к молекулярным кристаллам органических соединений родственные среды — это неполярные и малополярные органические жидкости (рис. 2.3; и здесь выполняется условие Гриффитса); для полиэтилена — углеводороды, для полиметилметакрилата — спирты, эфиры.

Таким образом, практически для всех типов твердых тел могут быть найдены родственные по химическому составу и строению среды, которые в большой степени обеспечивают компенсацию энергии обнажающихся при разрушении тела связей и тем самым приводят к резкому понижению прочности данного твердого тела.

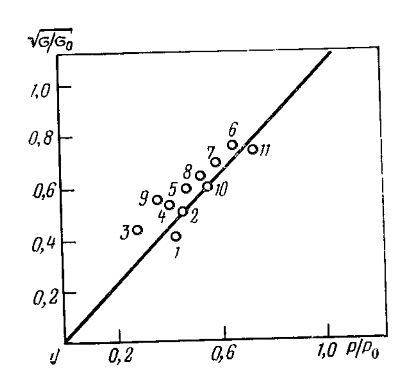


Рис. 2.3. Соотношение между относительным понижением поверхностной энергии $(\sigma/\sigma_0)^{1/2}$ и относительным понижением прочности P/P_0 поликристаллов нафталина в различных средах:
1 — бензол; *2* — гептан; *3* — метиленхлорид; *4* — хлороформ; *5* — тетрахлорид углерода; *6* — метанол; *7* — этанол; *8* — пропанол; *9* — бутанол; *10* — *трет*-бутанол; *11* — 0,2 *М* раствор бутанола в воде.

2.1.2. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ДЕФОРМАЦИИ

Сильное понижение σ составляет лишь необходимое, но недостаточное условие заметного понижения прочности. Степень влияния среды связана с многими обстоятельствами, в том числе с реальной дефектной структурой данного твердого тела, т. е. с наличием зародышей разрушения, развитию которых и превращению в трещины помогает среда. Важную роль играют такие дефекты структуры, как границы зерен: если в отсутствие активной среды разрушение имеет чаще всего транскристаллитный характер, то при контакте с поверхностно-активным расплавом разрушение твердого тела происходит почти исключительно по границам зерен, которые являются дефектами, несущими избыток свободной энергии, соответственно местами адсорбции и каналами для распространения поверхностно-активных атомов. Следует отметить, что в ряде случаев влияние среды оказывается тем сильнее, чем выше прочность данного материала в исходном состоянии. Это обусловлено тем, что почти всегда упрочнение достигается путем насыщения твердого тела тонкодисперсными дефектами; в условиях сильного снижения поверхностной энергии эти дефекты могут стать зародышами разрушения. Роль дефектов выявлена в прямых экспериментах по нанесению микроуколов на поверхность монокристаллов, растягиваемых в активной среде [3].

Ранее нами совместно с В. И. Лихтманом было показано, что снижение σ оказывает влияние на обе основные стадии процесса разрушения, способствуя росту равновесных зародышевых трещин под действием напряжений сдвига (I стадия) и ускоряя их переход в неравновесные трещины под действием нормальных напряжений (II стадия) [2, 3].

Рост трещин на первой стадии определяется пластической деформацией и, следовательно, действием тангенциальных напряжений τ; может быть приближенно описан соотношением

$$c = \beta\tau^2 L^2/G\sigma \qquad (8)$$

где β — безразмерный коэффициент, характеризующий ту долю упругой энергии, накапливаемой в области формирующейся микронеоднородности, которая при развитии трещины реализуется как работа образования новой поверхности; c — максимальная длина трещины в данных условиях; L — параметр структуры, например, максимальное расстояние в плоскости скольжения, в пределах которого идет формирование дислокационных микронеоднородностей (диаметр монокристалла, размер зерна и т. д.); G — модуль сдвига.

В условиях хрупкого разрушения (т. е. при относительно малой пластической деформации, предшествующей разрушению) значение коэффициента β близко к единице, а при переходе от хрупкого разрушения к пластическому может падать до значений $\sim 10^{-3}$ и меньше (см. ниже). С указанной зависимостью $c = c(\tau)$ хорошо согласуются результаты непосредственного наблюдения размеров трещин на шлифах амальгамированных монокристаллов цинка после определенной деформации [2, 3].

Вторая стадия — собственно разрушение — может быть описано по схеме Гриффитса как превращение равновесной трещины длиной c в неравновесную, когда растягивающее напряжение p (нормальная компонента) достигает критического значения:

$$p_c = \alpha \sqrt{\frac{E\sigma}{c}} = \alpha' \sqrt{\frac{G\sigma}{c}} \qquad (9)$$

где α и α' — безразмерные коэффициенты, не сильно отличающиеся от единицы.

Сопоставление выражений $c(\tau)$ и p_c (c) приводит к условию постоянства произведения нормальной и скалывающей компонент напряжения:

$$p_c\tau_c = \text{const} = K^2 \qquad K = \sqrt{\alpha'/\sqrt{\beta}}\ \sqrt{G\sigma/L} \qquad (10)$$

которое представляет собой условие хрупкого разрушения монокристаллов, инвариантное относительно их ориентировки.

Можно сказать, что на условии $p_c\tau_c = \text{const}$ сформулирована новая теория прочности. Она учитывает действие двух компонент напряжения, в отличие от известных условий: $p_c = \text{const}$ (закон Зонке) и $\tau_c = \text{const}$ (закон Шмида).

Условие $p_c\tau_c = \text{const}$ наиболее отчетливо проявляется для монокристаллов, у которых единственная ярко выраженная плоскость скольжения совпадает с плоскостью спайности: такова базисная плоскость в гексагональных кристаллах цинка и кадмия. В этом случае, если приложено растягивающее напряжение p и угол между плоскостью скольжения и продольной осью образца равен χ, имеем:

$$p = P\sin^2\chi, \qquad \tau = P\sin\chi\cos\chi \qquad (11)$$

и, следовательно:

$$p_c = K\sqrt{\operatorname{tg}\chi} \qquad \tau_c = K\sqrt{\operatorname{ctg}\chi} \qquad (12)$$

Эти соотношения выполняются при хрупком разрушении различно ориентированных монокристаллов цинка как в присутствии активного жидкого металла (галлия, ртути), так и при низких температурах. Тем самым открывается возможность использовать экспериментальные данные механических испытаний для оценки значений поверхностной энергии: в первом случае величина K оказывается в 2—2,5 раза меньше, чем во втором: это отвечает примерно 5-кратному снижению σ при контакте с металлическим расплавом.

Важную роль в проявлении эффекта Ребиндера играют характер и интенсивность напряженного состояния. Сама по себе поверхностно-активная среда, не являющаяся химически (коррозионно) активной, не вызывает разрушения, она лишь «помогает» приложенным механическим напряжениям разрывать межатомные связи. При этом эффект наиболее ярко проявляется в жестких напряженных состояниях, с преобладанием растягивающих компонент, и обычно пропадает в условиях сжатия.

Влияние температуры выражается в исчезновении эффекта при ее понижении до температуры затвердевания среды и при значительном повышении (если твердый металл оказывается при этом достаточно пластичным даже в условиях сильного снижения σ). Аналогично повышению температуры может влиять уменьшение скорости деформации.

Приближенные теоретические расчеты, основанные на рассмотрении дислокационной схемы конкуренции процессов «вливания» дислокаций в растущую трещину и рассасывания скапливающихся дислокаций (преодоления ими препятствий) приводят к следующему выражению для прочности монокристаллов при переходе от хрупкого разрушения, вызванного низкой температурой или поверхностно-активным расплавом, к пластической деформации [2, 3]:

$$\sqrt{p_c\tau_c} = K = \sqrt{\frac{\alpha'}{\sqrt{\beta(T)}}\ \frac{G\sigma}{L}} = K_0\left\{\frac{\beta(T)}{\beta_0}\right\}^{-1/4}$$

$$K_0 = \sqrt{\frac{\alpha'}{\sqrt{\beta_0}}\ \frac{G\sigma}{L}}$$

$$\beta(T) = \beta_0 \exp\left[-\exp\frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T}\right)\right] \qquad (13)$$

где K_0 — постоянный уровень прочности при температурах ниже порога хладноломкости, т. е. минимальное значение прочности; T_c — температура перехода от хрупкости к пластичности, равная $E/k\ln(\nu\lambda b/\dot{\varepsilon}hu)$; E — энергия активации преодоления дислокациями препятствий, т. е. энергия активации пластического течения; λ — число точек, в которых возможен «прорыв» дислокационного сегмента через препятствие; k — постоянная Больцмана, ν — частота собственных колебаний атомов; b — параметр решетки; $\dot{\varepsilon}$ — скорость деформации; h и u — параметры, характеризующие распределение деформации во времени и по длине кристалла; при обычных скоростях деформации логарифмический член в знаменателе составляет 30—35.

Расчеты по приведенным соотношениям согласуются с экспериментальными данными о температурной зависимости прочности для различно ориентированных монокристаллов, индивидуальных и с сильно адсорбционно-активной средой. Следует подчеркнуть, что результаты анализа перехода от хрупкости к пластичности можно рассматривать как отражение определенной зависимости $\beta = \beta(T)$, где β — введенный выше коэффициент в выражении $c = \beta\tau^2L^2/G\sigma$, характеризующем зависимость длины трещины от действующего скалывающего напряжения. Иными словами, резкое уменьшение β в определенном температурном интервале при повышении температуры означает, что лишь малая доля упругой энергии деформационных микронеоднородностей переходит при этом в энергию разрыва связей и создания новой поверхности трещины, тогда как преобладающая ее часть рассеивается в результате флуктуаций. Указанная зависимость

β (T) выполнялась при непосредственных измерениях длины трещин на шлифах амальгамированных монокристаллов цинка.

Для проявления эффекта адсорбционного понижения прочности существенно, чтобы среда «успевала» проникать в зону предразрушения в вершине трещины. Распространение жидкой среды по трещине в этом случае обусловливается действием капиллярных сил. Количественное описание кинетики роста трещины основано на представлениях о «конкуренции» двух процессов: распространения жидкой среды вдоль стенок трещины и поглощения ее прилегающим к трещине материалом вследствие диффузии (нормальной объемной и особенно по дефектам структуры) [3, 4]. Процесс растекания капли жидкого металла с массой m в виде тонкой фазовой пленки вдоль «дорожки» шириной a по свободной поверхности твердого металла описывается выражением

$$x(t) \approx \left(\frac{3}{2}\,\frac{m\Delta\sigma}{a\eta\rho\varkappa}\right)^{1/3} t^{1/3} \qquad (14)$$

где x — расстояние, пройденное фронтом жидкой пленки к моменту t, η и ρ — соответственно вязкость и плотность жидкой фазы, $\varkappa \approx 10$ — безразмерный коэффициент, учитывающий профиль слоя вблизи его фронта; $\Delta\sigma$ — уменьшение общей поверхностной энергии системы при смачивании, т. е. движущая сила рассматриваемого процесса растекания.

Конечное расстояние X, на которое распространяется фронт растекающейся пленки, и время окончания процесса t_k равны

$$X \approx 1{,}3\,(c_0 D^{1/2})^{-2/5}\left(\frac{\Delta\sigma}{\eta\rho\varkappa}\right)^{1/5}\left(\frac{m}{2a}\right)^{3/5} \qquad (15)$$

$$t_k \approx 0{,}7\,(c_0 D^{1/2})^{-6/5}\left(\frac{\Delta\sigma}{\eta\rho\varkappa}\right)^{-2/5}\left(\frac{m}{2a}\right)^{4/5} \qquad (16)$$

где c_0 — растворимость адсорбционно-активного компонента в поверхностном слое твердой фазы; D — коэффициент объемной диффузии.

Соответственно рост трещины в пластине толщиной d при нанесении капли расплава массы m и конечные размеры трещины L определяются зависимостями

$$l(t) \approx \left(3\,\frac{m}{2d}\,\frac{\Delta\sigma}{\eta\rho\chi}\right)^{1/3} t^{1/3} \qquad (17)$$

$$L \approx 2{,}56\,(c_0 D^{1/2})^{-2/5}\left(\frac{\Delta\sigma}{\eta\rho\chi}\right)^{1/5}\left(\frac{m}{2d}\right)^{3/5} \qquad (18)$$

Расчеты по соотношениям (14—18) хорошо согласуются с экспериментальными данными о растекании жидкого металла по поверхности твердого и о кинетике роста трещин в данном твердом металле под влиянием капли расплава.

Среди внешних условий, влияющих на адсорбционное понижение прочности, следует отметить также время контакта со средой, число циклов нагружения и др.

В микроаспекте рассматриваемым взаимодействиям на термодинамически устойчивой межфазной границе, близких по физико-химической природе атомов, отвечает определенное соотношение энергий сцепления атомов среды U_{AA}, атомов твердого тела U_{BB} и разнородных атомов U_{AB}. Большие положительные значения U_0 отвечают отсутствию взаимодействия, а большие отрицательные могут означать отсутствие равновесной границы фаз (или, например, утрату атомами среды необходимой миграционной подвижности). Вместе с тем и «умеренные» химические взаимодействия разнородных атомов — среды и твердого тела (прежде всего — хемосорбционные), примерно обеспечивающие компенсацию работы создания новой поверхности (т. е. порядка σ_0 при отнесении к единице поверхности), даже необратимые, могут быть с полным основанием включены в эту схему рассмотрения, поскольку реакция ограничивается поверхностным слоем.

Здесь возможен следующий подход. Хотя в условиях необратимых химических взаимодействий на границе уже нецелесообразно говорить о термодинамической величине $\Delta\sigma$, тем не менее представления об уменьшении ΔA работы образования новой поверхности в результате взаимодействия со средой сохраняют смысл, и в итоге можно в тех же терминах, что и выше, говорить о вкладе взаимодействия со средой в понижение прочности ΔP. Тем самым обнаруживается непрерывный переход от понижения прочности в условиях смачивания либо физической адсорбции и хемосорбции к явлениям типа коррозии под напряжением.

Значительные перспективы в количественном изучении микромеханизма понижения прочности под влиянием среды открывают числовые эксперименты динамического типа с применением ЭВМ [5, 21]. В качестве первой модели был избран двухмерный кристалл (с полостью) с потенциалом взаимодействия «6-12» с параметрами аргона. Система частиц заключена в ящик и характеризуется определенной начальной температурой (заданы статистически импульсы атомов); атомы выстраиваются при этом в правильную гексагональную решетку (рис. 2.4, а). Две боковые стенки можно раздвигать (с ними связь атомов более прочная) — так осуществляется деформация с требуемой скоростью. Программа предусматривает выдачу через определенные промежутки времени координат и импульсов всех атомов, а также значений суммарной потенциальной и кинетической энергий системы и усилий со стороны стенки.

При низких температурах действительно наблюдается картина, соответствующая хрупкому разрушению: от полости — концентратора напряжений отходит трещина (рис. 2.4, б). С повышением температуры характер взаимного перемещения атомов меняется, обнаруживается появление разнообразных де-

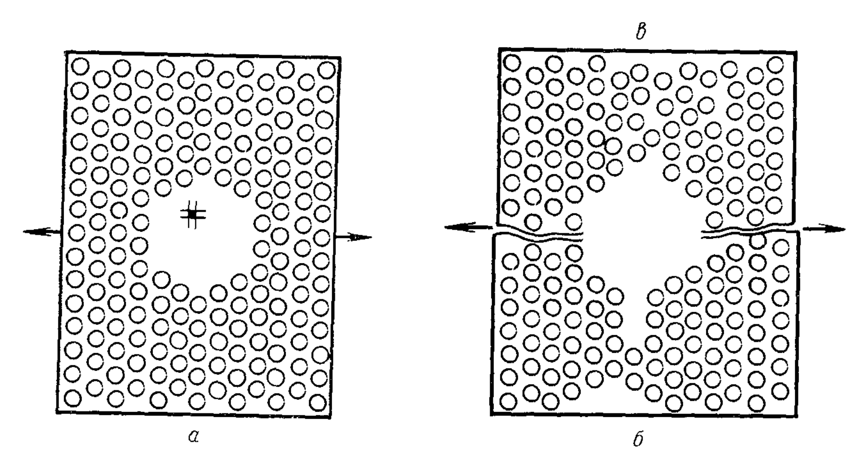


Рис. 2.4. Начальное состояние рассматриваемой системы (*а*) (в центре полости прямоугольник, отвечающий точности определения координат атомов), развитие хрупкой трещины (*б*) и образование дислокации (*в*) по результатам численного эксперимента динамического типа при деформации образца при низкой и высокой температурах соответственно.

фектов, вплоть до сильной локальной деструкции решетки; удается наблюдать возникновение «незавершенных атомных рядов» (дислокаций) и их перемещение, т. е. переход к пластической деформации (рис. 2.4, *в*).

Введем в полость адсорбционно-активные атомы, также взаимодействующие по закону «6—12», но с меньшим атомным радиусом, принадлежащие некоторому гипотетическому компоненту с более низкой температурой плавления, с небольшим положительным значением энергии смешения U_0 (рис. 2.5, *а*). Теперь

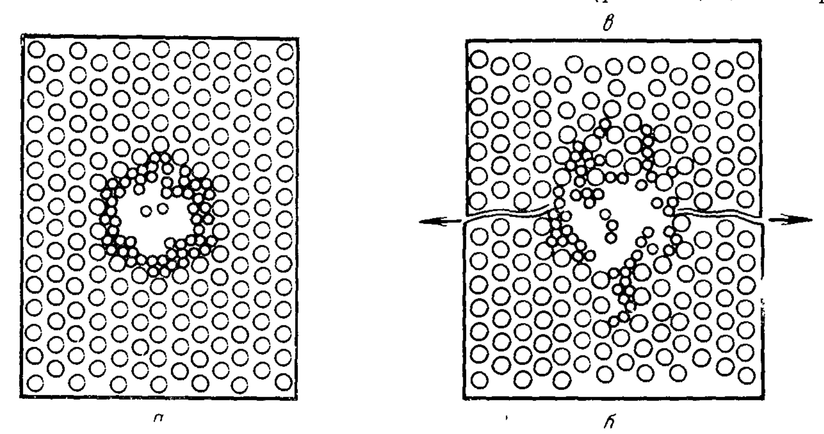


Рис. 2.5. Начальное состояние — адсорбция инородных атомов (среды) на стенках полости (*а*), образование трещины (*б*) и проникновение атомов среды в напряженную решетку (*в*).

и при повышенных температурах может наблюдаться развитие трещин, и в ряде случаев отчетливо обнаруживается быстрая миграция инородных атомов в зону предразрушения в вершине трещины (рис. 2.5, *б*). На практике наблюдается чрезвычайное разнообразие картин деформации и разрушения, обусловленное неконтролируемыми аспектами начальных условий. В одних случаях активные атомы заполняют трещину, помогая ей расти, в других — они лишь облегчают ее зарождение (в этом месте атомы могут «перемещаться», как бы образуя капельку эвтектики), а затем трещина развивается уже без поступления в нее активных атомов, и т. д. Вероятно, этим разнообразным локальным актам разрыва и перестройки связей в таких ансамблях с небольшим числом частиц и отвечает усредняющая их макроскопическая картина — от крайней хрупкости до высокой пластичности.

В итоге можно следующим образом представить картину элементарных актов разрушения в поверхностно-активной среде. Если родственная жидкая фаза А «успевает» проникать в зону предразрушения материала В в вершине трещины, то облегчение разрушения — это по существу переход к другому, энергетически более выгодному в этих условиях механизму, а именно к замене акта разрыва связей В—В их перестройкой с участием атомов А при действии термических флуктуаций, помогающих атомам среды расположиться между атомами твердой фазы (схематически: В—В⟶В — А—В⟶В — А—А—В и т. д.); при этом перестройка связей в жидкой фазе (А—А′—А″⟶А′—А—А″ и т. д.) осуществляется сдвигом и не требует заметных усилий. В этом случае мы макроскопически констатируем происходящую при разрушении замену границы твердого тела с вакуумом (паром) границей этого тела с родственной жидкой фазой, причем неполная компенсация связей на такой границе и отвечает энергии, необходимой для осуществления процесса.

Если же в данных условиях в трещине нет родственной жидкой фазы, а формируется лишь адсорбционный (насыщенный или ненасыщенный) слой, положение может заметно различаться. Здесь также необходимо, во-первых, чтобы связи В—В относительно легко заменялись связями А—В (т. е. чтобы энергия взаимодействия А—В была того же порядка, что и В—В) и, во-вторых, чтобы взаимодействие А—А было значительно слабее, чем В—В. Связь А—В не должна быть и очень сильной, — в противном случае атомы А лишаются миграционной подвижности и эффект облегчения разрушения может не проявиться.

Такие числовые эксперименты позволили изучить процесс миграции активных атомов в напряженной и искаженной решетке; можно надеяться, что они позволят использовать различные типы межатомных потенциалов, а также моделировать взаимодействие дислокаций со свободной поверхностью и влияние адсорбции на это взаимодействие.

2.2. ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТА РЕБИНДЕРА В МЕТАЛЛООБРАБОТКЕ

Процессы механической обработки твердых тел, включая различные формы обработки резанием (сверление, фрезерование, точение), характеризуются весьма благоприятными для сильного проявления эффекта Ребиндера условиями: высокими локальными напряжениями при сложном напряженном состоянии, значительными скоростями, циклическими нагрузками, малым съемом материала за проход (это означает, что атомы активной среды должны преодолевать лишь небольшой путь к зоне разрушения). Такие «жесткие» условия нагружения твердых тел и мгновенное смачивание ювенильной поверхности активной средой дают возможность существенным образом изменить механические свойства твердого тела в зоне резания, т. е. понизить его прочность и вызвать хрупкость: с уменьшением в зоне резания сопротивления металла деформации и разрушению облегчается процесс резания в целом.

2.2.1. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ РАСПЛАВЫ — НОВЫЕ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИЕ ЖИДКОСТИ

Исходя из этого, в Институте физической химии АН СССР исследовано влияние ряда металлических расплавов на процесс сверления металлов и сплавов: меди, алюминия (своего рода «модельные» материалы с высокой исходной пластичностью), дюралюминия, титана и его сплавов, сталей различного назначения в сопоставлении с действием обычных смазочно-охлаждающих жидкостей и поверхностно-активных органических сред [22—25].

Во всех исследованных случаях более легкоплавкие жидкие металлы существенно ускоряют процесс сверления; найдены оптимальные режимы резания [24]. Интересные результаты получены при сверлении обычной малоуглеродистой стали 3, нержавеющей стали 1Х18Н9Т, конструкционной 30ХГСА и высокоуглеродистой закаленной У8. По отношению ко всем этим сталям весьма эффективным расплавом оказалась жидкая эвтектическая смесь олово — цинк. При сверлении нержавеющей стали 1Х18Н9Т данная смесь снижает удельную работу резания в 8 раз, тогда как поверхностно-активное вещество олеиновая кислота, действие которой вследствие протекания хемосорбционных процессов очень велико, всего в 2 раза. Особенно показательны результаты для стали У8. Сверление стандартно закаленной стали У8 всухую, в эмульсоле и даже в некоторых металлических расплавах осуществить практически не удается (использовали твердосплавное сверло), а применение жидкой эвтектической смеси олово — цинк резко ускоряет и облегчает процесс сверления (рис. 2.6).

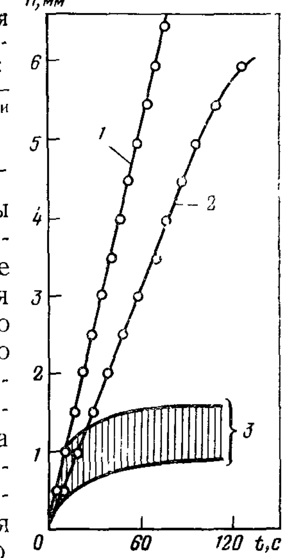


Рис. 2.6. Зависимость глубины h погружения сверла в закаленную сталь У8 от времени t сверления для разных поверхностно-активных сред:
1 — расплавленная эвтектическая смесь Sn — Zn; 2 — олеиновая кислота; 3 — сплав Вуда, эвтектические смеси In — Ga — Sn и Sn — Pb, вазелиновое масло, всухую.

На рис. 2.7 представлены результаты измерения крутящего момента, полученные при сверлении стали 45. На воздухе резание идет неровно, наблюдаются большие скачки крутящего момента, что свидетельствует о наличии интенсивного схватывания в зоне резания. При сверлении в жидкой эвтектике Sn—Zn крутящий момент снижается почти в 3 раза по сравнению с его значением при обработке на воздухе и в 1,7 раза — в олеиновой кислоте. При этом эвтектическая смесь олово — цинк снижает не только абсолютные значения крутящего момента, но и колебания его во время резания. Диаграмма крутящего момента в этой среде представляет собой почти плавную линию, рывки и пульсация отсутствуют. Это свидетельствует о том, что при сверлении в жидкометаллической среде уменьшается схватывание сверла со стенками отверстия и со стружкой.

Поверхностно-активный металл, введенный в зону резания, наряду с ускорением и облегчением процесса сверления изменяет характер образования стружки вследствие влияния на пластические свойства срезаемого слоя — стружка резко измельчается (диспергируется). В частности, с помощью жидкого кадмия удалось добиться охрупчивания и диспергирования стружки при резании таких вязких материалов, так титан и его сплавы. Применение жидкого кадмия и его легкоплавких сплавов позволило также почти вдвое ускорить сверление титана (рис. 2.8) и обеспечило снижение силовых параметров резания в 1,6—2,0 раза.

Использование металлических расплавов существенно (почти вдвое) снижает и температуру на контактных поверхностях ин-

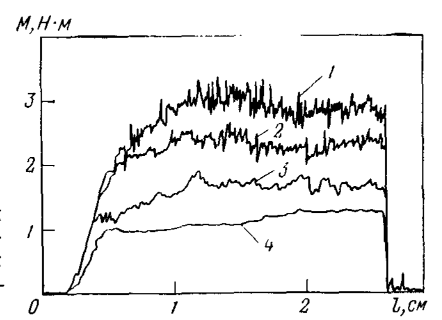


Рис. 2.7. Крутящий момент M при сверлении стали 45 в различных средах (n=350 об/мин, S=0,1 мм/об):
1 — воздух; 2 — вазелиновое масло; 3 — олеиновая кислота; 4 — расплав Sn — Zn.

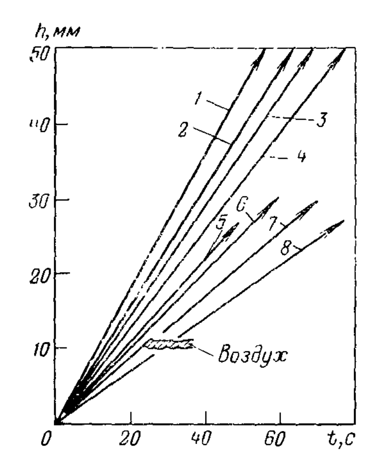


Рис. 2.8. Зависимость глубины *h* погружения сверла в титан ВТ-6 от времени *t* сверления для разных поверхностно-активных сред:

1 — расплавленный Cd; *2* — расплав Cd — Sn — Zn — Bi; *3* — расплав Cd — Bi; *4* — сплав Вуда; *5* — расплав Sn; *6* — расплав Pb; *7* — вазелиновое масло; *8* — эмульсия.

струмента, т. е. расплавы обладают высокими охлаждающими свойствами. В результате резко повышается износостойкость режущего инструмента.

Так, использование эвтектики олово — цинк в качестве смазочно-охлаждающей жидкости в 2—3 раза повышает производительность процесса сверления жаростойких сплавов ВЖЛ14, ЖС6К при одновременном повышении износостойкости инструмента в 4—5 раз и позволяет сверлить закаленную сталь ЭИ347, обработка которой обычным методом невозможна. Установлено также, что применение жидкометаллических сред может обеспечить улучшение качества обрабатываемой поверхности. По данным металлографических исследований, при сверлении жаропрочного сплава ВЖЛ14 с эвтектической смесью олово — цинк глубина сильно деформированного слоя вдвое меньше, чем при сверлении в сульфофрезоле [26, 27].

Таким образом, применение металлических расплавов в качестве высокоэффективных смазочно-охлаждающих жидкостей приводит к многократному ускорению процесса сверления и снижению удельной работы резания, значительному повышению износостойкости инструмента (до 10 раз и более) и позволяет осуществить сверление таких жаропрочных материалов, обработка которых другими методами крайне непроизводительна или совсем невозможна. Эти результаты иллюстрируют возможности физико-химических методов при изыскании новых путей повышения эффективности обработки высокотвердых и труднообрабатываемых материалов.

Однако при использовании металлических расплавов в процессах механической обработки необходима уверенность в том, что остатки сильно поверхностно-активной среды не понизят прочности детали при последующей эксплуатации. Измерения прочности нержавеющей стали 1Х18Н9Т (после сверления в металлическом расплаве) при одноосном растяжении и круговом изгибе не обнаружили снижения прочности исследуемых образцов [28]. Разумеется, эти данные не позволяют сделать общего заключения, и в каждом конкретном случае необходимы прямые механические испытания при соответствующих температурах и напряженных состояниях.

Кроме того, важной проблемой является защита режущего инструмента от влияния поверхностно-активной среды. На примере стали 45 [26] было показано, какую значительную роль для обеспечения оптимальных условий работы инструмента в процессах резания играет правильный выбор «тройки» (материал — инструмент — активная среда). Так, при сверлении стали 45 в смеси олово — цинк твердосплавным сверлом достигается значительный положительный эффект, тогда как сверло из быстрорежущей стали Р18, близкой по своей химической природе к обрабатываемой стали, оказывается в той же эвтектике менее износостойким, чем на воздухе. Таким образом, сочетание материал — инструмент — активная среда должно выбираться так, чтобы прочность обрабатываемого материала в контакте с металлическим расплавом в зоне резания понижалась, а инструмент — быстрорежущая сталь или твердый сплав не испытывали заметного влияния поверхностно-активной среды.

Наиболее радикальный путь решения данной проблемы — это использование инструментов из материала, резко отличающегося от обрабатываемых объектов по химической природе (например, керамических, эльборовых, алмазных инструментов). Кафедра коллоидной химии МГУ совместно с ВНИИАлмаз предложили метод введения тонкодисперсных порошков легкоплавких активных металлов в состав связки алмазных и эльборовых кругов, используемых при шлифовании инструментальных твердых сплавов и высоколегированных сталей. При этом высокие локальные температуры обеспечивают постоянное и дозированное присутствие атомов легкоплавкого поверхностно-активного компонента в зоне резания. Установлено [29, 30], что в присутствии ряда легкоплавких расплавов скорость шлифования твердых сплавов возрастает во много раз, причем облегчение разрушения зерен карбида вольфрама сопровождается уменьшением на порядок работы диспергирования. Эффект особенно значителен при больших нагрузках (высоких скоростях подачи): достигается шестикратное и более уменьшение расхода алмаза, а при данном расходе — многократное повышение производительности. Новый технологический процесс освоен на ряде предприятий отрасли и в настоящее время обработка инструментального твердого сплава обычно производится алмазными шлифовальными кругами с активными наполнителями.

2.2.2. КИНЕТИЧЕСКИЕ И МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕТАЛЛООБРАБОТКИ

Как уже указывалось, термодинамический анализ условий, в которых проявляется эффект Ребиндера, приводит к выводу, что облегчение разрушения и обработки твердых тел возможно также в случае хемосорбции и при протекании химических реакций на вновь образующихся поверхностях [31]. Такого влияния

5—1462

химических процессов следует ожидать лишь в том случае, если компоненты взаимодействуют достаточно энергично, и тем не менее это не препятствует своевременному облегчению разрыва и перестройки связей непосредственно в зоне разрушения. В соответствии с первым, термодинамическим, условием химически активные среды могут оказывать влияние на процесс разрушения твердого материала, если энергия взаимодействия с активным компонентом окружающей среды близка по значению к поверхностной энергии разрушаемого материала, т. е. примерно равна ей или превосходит ее. Второе условие — кинетическое: активный компонент среды должен своевременно поступить в зону разрушения; вообще говоря, очень сильное взаимодействие компонентов может существенно препятствовать миграционному движению атомов среды, и с этой точки зрения энергия взаимодействия не должна быть большой. Таким образом, соблюдение обоих условий возможно при приблизительном равенстве энергии взаимодействия компонентов и свободной поверхностной энергии данного твердого тела.

Можно использовать для облегчения механической обработки и среды с хемосорбцией. Свободная энергия хемосорбции может составлять сотни килоджоулей на моль и быть соизмеримой с энергией связи в кристаллической решетке большинства металлов и керамических материалов. Близко к хемосорбции по энергии процесса и характеру действия образование поверхностных соединений в результате протекания относительно низкоэнергетических химических реакций: обменных, окислительно-восстановительных реакций комплексообразования [31].

Снижение поверхностной энергии может быть вызвано также электрическим заряжением поверхности, например, при поляризации металла в растворе электролита, наложение потенциала может приводить к снижению прочности (или пластифицированию) металла — электрода [2, 3]. Электрокапиллярный эффект снижения прочности можно применять для интенсификации процессов шлифования металлов и сплавов, в том числе сталей и чугуна.

При использовании поверхностно-активных веществ для обработки материалов особенно важно одновременное протекание процессов разрыва и перестройки связей в твердом теле и их компенсация активными компонентами в результате физико-химического взаимодействия, что означает необходимость присутствия активной среды непосредственно в зоне резания. Своевременному поступлению атомов (молекул, ионов) активного вещества в эту зону препятствуют два обстоятельства: высокая скорость процесса образования поверхности и большие локальные давления между режущей частью инструмента и деталью (стружкой). Транспорт жидкой смазочно-охлаждающей среды в зону резания осуществляется, по-видимому, двумя процессами. Большую часть пути от внешней границы жидкой фазы с инструментом жидкость преодолевает в результате капиллярного течения по различного рода дефектам, возникающим на границе стружка — резец. В непосредственной близости от зоны резания, где размеры зазора близки к молекулярному, транспорт обеспечивается в результате поверхностной диффузии (миграции) активного компонента. Максимальная скорость v_m его перемещения может быть оценена приближенно (рис. 2.9):

$$v_m = v_0 e^{-E/kT} \qquad (19)$$

где E — энергия активации поверхностной диффузии.

Предэкспоненциальный множитель v_0 представляет собой произведение собственной частоты колебаний ν мигрирующих атомов или молекул на параметр решетки обрабатываемого материала b и на энтропийный член, учитывающий вращательные степени свободы движущихся адсорбционно-активных частиц: $v_0 = \nu b e^{S/k}$ [32].

Для симметричных атомов энтропийный член равен единице и величина предэкспоненциального множителя составляет несколько сотен м/с. Для несимметричных молекул органических веществ (например, галогенпроизводных) потеря каждой вращательной степени свободы вызывает приблизительно 10—20-кратное уменьшение v_0 (табл. 2.2).

Удалось также проследить существенную роль механохимических процессов в механизме действия ПАВ при резании. При использовании органических веществ, непосредственно с обрабатываемым металлом не реагирующих (например, галогенпроизводных углеводородов), их влияние на облегчение процесса резания начинается после достижения некоторого критического значения бокового давления на резец. Для разных веществ

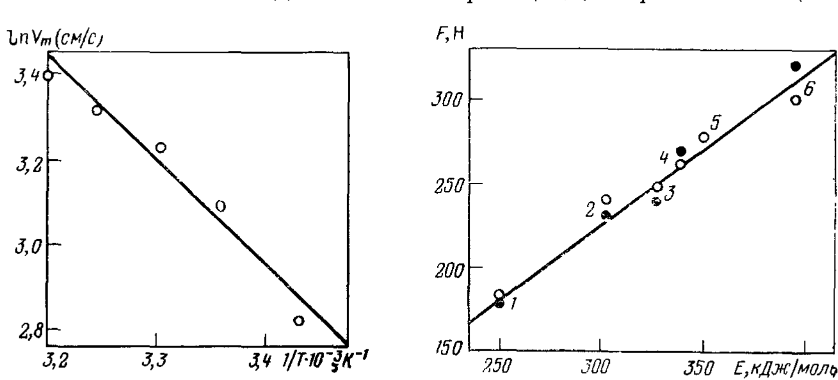


Рис. 2.9. Температурная зависимость критической скорости резания V_m при точении стали 45 в спиртовом растворе иода.

Рис. 2.10. Зависимость между критической нагрузкой F на резец, при которой начинает сказываться действие активной среды, и энергией активации E разрыва связи R — Cl в молекуле активного вещества:
1 — $C_6H_5CH_2Cl$; *2* — CCl_4; *3* — $CHCl_3$; *4* — CH_2Cl_2, *5* — C_4H_9Cl, *6* — C_6H_5Cl. (**Черные точки** — сталь 45, светлые — титановый сплав)

Таблица 2.2. Предэкспоненциальный множитель v_0 и энергии активации E, оцененные по температурной зависимости критической скорости резания металлов

Металл	Активная среда	v_0, м/с	E, кДж/моль
Титан	I_2	240±60	17,6±0,5
	C_6H_5Cl	12±2	10,1±0,8
	C_6H_5Br	12±2	9,0±1,0
	C_6H_5I	20±2	12,0±1,0
	$C_6H_{13}I$	14±2	10,2±0,8
	$C_{10}H_7Cl$	6±1	9,0±1,0
	CH_2I_2	1±0,1	4,0±0,4
	$CHBr_3$	1±0,1	4,2±0,4
Никель	I_2	260±80	18,4±1,3
	C_6H_5Cl	12±2	10,1±0,8
	C_6H_5I	20±5	12,1±1,2
	$C_6H_{13}I$	14±4	10,5±0,8
	CCl_4	2±1	8,3±0,5
Сталь 40	I_2	600±200	19,7±2,1
	C_2H_5Br	10±2	9,2±0,8
	$C_6H_{13}I$	10±2	9,2±0,8
	$C_{10}H_7Cl$	6±1	8,4±0,4
	CH_2I_2	1,2±0,2	5,2±0,8
	$CHBr_3$	0,8±0,2	4,5±0,5

одного класса это предельное давление оказывается пропорциональным энергии разрыва самой слабой связи в молекуле органического вещества по радикальному механизму (рис. 2.10).

Полученные данные позволяют сделать вывод, что молекулы органической жидкости претерпевают механическую активацию в зоне трения резца о деталь, после чего они мигрируют в зону разрушения.

В кратком обзоре мы имеем возможность лишь упомянуть еще одно характерное проявление адсорбционного влияния среды на механические свойства твердого тела: пластифицирующее действие. Оно обнаруживается в тех случаях, когда наблюдается заметное снижение σ, но необходимые условия охрупчивания не выполняются, например, при адсорбции различных органических поверхностно-активных веществ на металлах. Эффект проявляется здесь в снижении предела текучести или в ускорении ползучести и обусловливается облегчением движения и зарождения приповерхностных дислокаций [1—3, 33]. Эффект пластифицирования определяет в большой мере действие смазок при обработке металлов давлением и при эксплуатации узлов трения

2.3. РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СРЕД В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Исследование закономерностей и характера протекания ряда геологических процессов свидетельствует, что подавляющее большинство всякого рода разрушений и деформаций горных

пород протекает в условиях действия поверхностно-активных расплавов и растворов. К такого рода разрушениям относятся образование интрузий и глубинных разломов, диспергирование горных пород в зоне гипергенеза, формирование межзеренных прослоек жидкой фазы в зоне метаморфизма и метасоматоза и др. На необходимость учета влияния метаморфизующих растворов и магматических расплавов на тектонические процессы в разное время указывали ряд исследователей [34, с. 51—54, с. 78—86]. В последнее время появляется все больше работ, признающих наиболее эффективным комплексное рассмотрение проблем на основе физического и химического подходов. Выделение именно поверхностных явлений среди других видов физико-химических взаимодействий обусловлено тем, что по крайней мере верхние слои геосферы представляют собой дисперсные системы с ярко выраженными межфазными границами. Можно утверждать, что в большинстве геологических процессов на той или иной стадии протекают физико-химические взаимодействия на границах жидких сред с механически напряженными горными породами, обусловливающие изменение дисперсной структуры геологических систем.

Множество геологических процессов, результаты которых мы наблюдаем в природе, в качестве начального акта взаимодействия твердого тела с жидкой средой должны были включать поверхностные взаимодействия, в том числе адсорбцию активных молекул или ионов этой среды. К такого рода явлениям относится образование зародышевых фаз, срастание и перекристаллизация минералов, а также образование новых поверхностей при разрушении, растрескивании и диспергировании горных пород и многие другие процессы, основным контролирующим параметром которых, при прочих равных условиях, служит свободная поверхностная энергия твердых фаз. Изучение всех этих явлений требует разработки специализированной методологии натурных геологических наблюдений в комплексе с аналитическими и экспериментальными исследованиями, проведенными на разнообразных модельных системах.

В соответствии с изложенным выше значительного понижения прочности горных пород следует ожидать при контакте с ионными расплавами. Экспериментальные исследования на ба-

Таблица 2.3. Прочность базальта P в контакте с некоторыми расплавами (T=1050 °C)

Расплав	$P\cdot10^{-6}$, Н/м²	Расплав	$P\cdot10^{-6}$, Н/м²
(Без расплава)	8	$Na_2B_4O_7$	4
$NaKSiO_3$	2	PbO	4
B_2O_3	2	Bi_2O_3	6
V_2O_5	4	Na_2CO_3	8

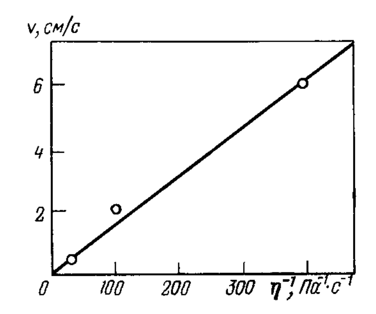


Рис. 2.11. Зависимость скорости роста v трещины, заполненной расплавом, от обратной величины его вязкости η.

зальтах [35] показали, во-первых, реальность значительного понижения их прочности в присутствии разнообразных расплавов, близких по составу к природным (табл. 2.3), а во-вторых, позволили наметить пути решения одной из задач в геологии — описание процесса образования зияющих магмовыводящих каналов на больших глубинах.

Об участии жидких фаз при тектоническом формоизменении пород свидетельствует формирование различных текстур течения минералов в твердом состоянии, часто сопровождающееся их дроблением.

В общем случае можно утверждать, что, когда внешние силы не достигают предельных напряжений разрушения, сдвига и т. д., единственно возможным путем релаксации напряжений в горных породах будет механизм, который определяется поверхностными физико-химическими взаимодействиями, вызывающими снижение межфазной энергии активными компонентами жидких фаз.

Как в описанных выше случаях охрупчивания металлов металлическими расплавами, так и в рассматриваемых здесь случаях контакта горных пород с солевыми расплавами кинетика роста трещин, заполненных активным расплавом, резко отличается от развития «сухих» трещин. Последние в хрупком материале растут со скоростями, близкими к скорости звука, тогда как под действием активного расплава или раствора они развиваются сравнительно медленно. Скорость развития трещин определяется вязким сопротивлением внедряющейся жидкой фазы, поэтому обратно пропорциональна вязкости расплава или раствора (рис. 2.11). Для жидкостей с вязкостью как у воды скорость не превышает нескольких сантиметров в секунду [35]. Основное сопротивление оказывает вязкое течение в тонкой клиновидной вершине трещины; в узких трещинах большой длины сопротивление течению может стать существенным по всей трещине [6], и зависимость длины трещины от времени может перейти в параболическую.

Указанные особенности разрушения уже сейчас позволяют объяснить многие наблюдаемые в природе закономерности, в частности, развитие реально образующихся систем нарушений в

земной коре и взаимообусловленность некоторых тектономагматических и тектонометаморфических проявлений.

Большое значение имеют и сходные по типу процессы замедленного разрушения минералов, стекол и горных пород при совместном действии механических усилий и воды. Вода в виде жидкой фазы, адсорбированных и хемосорбированных пленок и гидроксильных ионов может способствовать гидролитическому расщеплению механически напряженных связей металл — кислород в оксидах, силикатах, алюмосиликатах и т. д. [36, 37]. Исследованию диспергирования механически напряженного гранодиорита в присутствии воды и растворов электролитов посвящена работа [38]. По-видимому, изученный процесс представляет собой один из важнейших путей диспергирования горных пород в зоне гипергенеза. Во всяком случае, эти результаты позволяют объяснить относительно быструю деструкцию тектонически напряженного массива при выветривании.

Особенно многообразны явления, возникающие при контакте поликристаллов с развитой системой границ зерен с жидкой фазой [39, с. 81]. Границы зерен обладают значительным избытком свободной энергии. Этот избыток зависит от угла разориентации, а в случае многофазных систем — от характера взаимодействия на границе разнородных твердых фаз. В ионных системах энергия границы зерна $\sigma_{г.з}$ может достигать половины свободной поверхностной энергии твердого тела $\sigma_{тв}$. Это обеспечивает при малых значениях межфазной энергии на границе твердое тело — жидкость $\sigma_{тв.ж}$ возможность образования равновесных жидких пленок на границах зерен, что может реализоваться не только при затвердевании двух- или многокомпонентного расплава, когда эти пленки представляют собой остаточную жидкость эвтектического состава, но и при контактировании исходной беспористой поликристаллической породы с раствором или расплавом, при соблюдении так называемого условия Гиббса — Смита:

$$\sigma_{г.з} > 2\sigma_{тв.ж}$$

Наряду с описанным ранее пластифицированием монокристаллов жидкие поверхностно-активные среды могут также существенно увеличивать текучесть поликристаллов. В том случае, когда выполняется упомянутое выше неравенство Гиббса — Смита и зерна оказываются отделенными друг от друга тонкими прослойками жидкой фазы, ускоренное пластическое течение может осуществляться, как показал Я. Е. Гегузин [40], перекристаллизацией: растворением напряженных областей зерен и кристаллизацией вещества в ненапряженных областях. Скорость ползучести может увеличиваться в десятки тысяч раз. Следует полагать, что повышенная текучесть горных пород вследствие действия поверхностно-активных жидких фаз — весьма распространенное явление. Им, в частности, В. Ю. Траскин объяснил некоторые особенности в поведении астеносферы,

нижней мантии и верхних горизонтов коры [39, с. 89]. Для точных количественных оценок этих явлений необходимо их моделирование в адекватных условиях напряжений, температур и физико-химических межфазных взаимодействий.

Сильным пластифицирующим действием гидротерм можно объяснить и ряд важных особенностей, наблюдаемых в процессах метаморфизма осадочных сульфидных руд. Имеются указания на выборочное «пластифицирование» прослоек кварцевых песчаников только в присутствии сульфидов в моменты гидротермальной их переработки, сопутствующей тектоническому деформированию толщи [39, с. 53].

* * *

Таким образом, исследования закономерностей и молекулярного механизма эффекта Ребиндера и способов управления им имеют не только принципиальное научное значение. Они открывают новые пути и перспективы для дальнейшего широкого использования адсорбционного влияния среды на процессы деформации и разрушения твердых тел в разнообразных областях современной техники; позволяют по-новому подойти к изучению ряда геологических процессов в земной коре, протекающих с участием жидких фаз, и выяснить их природу.

2.4. ЛИТЕРАТУРА

1. **Лихтман В. И., Ребиндер П. А., Карпенко Г. В.** Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов. М., Изд-во АН СССР, 1954. 207 с.
2. **Лихтман В. И., Щукин Е. Д., Ребиндер П. А.** Физико-химическая механика металлов. М., Изд-во АН СССР, 1962. 303 с.
3. **Ребиндер П. А., Щукин Е. Д.** — УФН, 1972, т. 108, с. 3—42.
4. **Rehbinder P. A., Shchukin E. D.** Surface Phenomena in Solids During Deformation and Fracture Processes. Progress in Surface Science. Oxford etc., Pergamon Press. 1972, v. 3, part 2, p. 97—188
5. **Щукин Е. Д.** ФХММ, 1976, т. 12, № 1, с. 3—20.
6. **Ростокер У., Мак-Коги Дж., Маркус Г.** Хрупкость под действием жидких металлов. Пер. с англ./ /Под ред. Е. Д. Щукина. М., Издатинлит, 1962. 176 с.
7. **Westwood A. R. C., Kamdar M. H.** — Phil. Mag., 1963, v. 8, p. 787—796; 1967, v. 15, p. 641—650.
8. **Крамер И., Демер Л.** Влияние среды на механические свойства металлов. Пер. с англ./Под ред. Ю. А. Геллера. М., Металлургия, 1964. 87 с.
9. **Stoloff N. S., Davies R. G.** — Acta Met., 1964, v. 12, p. 473—480.
10. **Westbrook I. H., Jorgensen P. I.** — Trans. AIME, 1965, v. 233, p. 425—431.
11. **Nichols H., Rostoker W.** — Acta Met., 1967, v. 9, p. 504—512.
12. **Preece C. M., Westwood A. R. C.** — Trans. ASM, 1969, v. 62, p. 418—425.
13. **Westwood A. R. C., Goldheim D. L.** — J. Am. Ceramic Soc., 1970, v. 53, p. 142—147.
14. **Westwood A. R. C., Latanision R. M.** — In: Science of Ceramic Machining and Finishing Nat. Bureau of Standards, Washington, 1972, v. 348, p. 141—165.
15. Environment-Sensitive Mechanical Behavior. Metallyrgical Society Conferences. New York, 1966, v. 35. 708 p.
16. Surface Effects in Crystal plasticity. Noordhoff—Leiden, 1977. 944 p.
17. **Latanision R. M., Opperhauser H., Westwood A. R. C.** — Scripta Metallurgica, 1978, v. 12, p. 475—479.
18. **Mills I. I., Westwood A. R. C.** — J. Materials Sci., 1978, v. 13, p. 2712—2716; 1980, v. 15, p. 3010—3016; **Westwood A. R. C., Ahearn I. S., Mills I. I.** — Colloids a. Surfaces, 1981, v. 2, p. 1—35.
19. **Griffith A. A.** — Phil. Trans. Roy. Soc., London, 1920, v. 221, p. 163—170
20. **Гегузин Я. Е., Пинес Б. Я.** — ДАН СССР, 1950, т. 75, с. 387—390, с 535—538
21. **Ющенко В. С., Гривцов А. Г., Щукин Е. Д.** — Там же, 1974, т. 215, с. 148—151; 1974, т. 219, с. 162—165.
22. **Щукин Е. Д., Полукарова З. М., Брюханова Л. С. и др.** — Там же, 1972, т. 205, с. 86—89.
23. **Щукин Е. Д., Брюханова Л. С., Полукарова З. М. и др.** — ФХММ, 1976, т. 12, № 4, с. 40—51.
24. **Брюханова Л. С., Мирошниченко В. М., Полукарова З. М. и др.** — Там же, 1978, т. 14, № 4, с. 49—53; 1978, т. 14, № 6, с. 14—18.
25. **Полукарова З. М., Андреева И. А., Брюханова Л. С. и др.** — ФиХОМ, 1978, № 5, с. 141—145.
26. **Щукин Е. Д., Яшин Г. Г., Тальнов Ю. Н. и др.** — Там же, 1973, № 3, с. 90—95.
27. **Тальнов Ю. Н.** Канд. дис. Куйбышев, Политехнический институт, 1978.
28. **Полукарова З. М., Успенская Л. С., Максимов А. И. и др.** — ФХММ 1978, т. 14, № 1, с. 50—54.
29. **Перцов Н. В., Щукин Е. Д.** — ФиХОМ, 1970, № 2, с. 60—82.
30. **Перцов Н. В., Данилова Ф. Б., Бабат И. Г.** — ДАН СССР, 1975, т. 222, с. 1085—1089.
31. **Перцов Н. В., Володин Ю. А., Перцов А. В.** — ФХММ, 1974, № 1, с 41—44
32. **Перцов Н. В., Сердюк В. Н.** — Коллоидн журн., 1980, № 5, с 991—994
33. **Вейлер С. Я., Лихтман В. И.** Действие смазок при обработке металлов давлением. М., Изд-во АН СССР, 1960. 215 с
34. Проблемы тектонофизики М., Госгеотехиздат, 1960. 135 с.
35. **Перцов Н. В., Коган Б. С., Балашов В. Н.** — ДАН СССР, 1977, т. 235, с. 1375—1378.
36. **Charls R. I.** — J. of Appl. Phys., 1958, v. 29, p. 1549—1553.
37. **Anderson O. L., Grew P. C.** — Rev. of Geoph. a. Space Phys., 1977, v. 15, p. 77—101.
38. **Иванова Н. И., Коган Б. С., Перцов Н. В.** — ДАН СССР, 1981, т. 259, с. 1423—1427.
39. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев, Наукова думка, 1981, вып. 13. 99 с
40. **Гегузин Я. Е., Кибец В. И.** Физика металлов и металловедение, 1973, т 36, № 5, с. 1043—1050.

INFLUENCE OF SURFACE-ACTIVE ENVIRONMENTS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF SOLIDS

E. D. Shchukin, L. S. Bryukhanova and N. V. Pertsov

Summary

A review is given of the principal regularities and molecular mechanism of the Rehbinder effect, i. e. adsorption-induced strength decrease of solids and materials due to a drop in their free surface energy in the presence of surface-active media. The main results are presented of a study of the extent and way in which this effect is manifested as a function of several factors: the solid-medium «affinity», the real structure of the solid, and the circumstances of deformation and fracturing. Through a suitable choice of conditions harmful environmental effects can be minimized and their useful application can be achieved. The possibility of considerable intensification of technological processes involving dispersion of materials is illustrated by the case of cutting of materials in the presence of molten metals and other active environments. The role of active liquids in some geological processes is discussed

УДК 541.145+548 51

3. НОВЫЙ БЕССЕРЕБРЯНЫЙ ФОТОГРАФИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

М. В. Алфимов, В. Ф. Разумов

Институт химической физики АН СССР

Современная фотография — это крупная область науки и техники, все шире внедряющаяся в промышленность. Наряду с традиционными областями ее применения, такими как профессиональная и любительская фотография, кинематография, аэрофотосъемка (в том числе и космическая), техническая и медицинская рентгенография, появляются новые важные нетрадиционные направления. Среди них — копирование технической и текстовой документации, микрофильмирование, усовершенствование технологии в микроэлектронике и полиграфии, создание новых систем оптической обработки информации, голография, визуализация ИК-излучения.

В настоящее время основными фотографическими материалами, используемыми почти во всех областях применения фотографии, являются галогенсеребряные фотографические слои. На долю фотографии приходится примерно 25—30% от общего объема потребления серебра. Дефицит серебра не позволяет удовлетворять увеличивающийся спрос на фотографические материалы, и это служит главным стимулом поиска новых бессеребряных фотографических процессов.

В ряде областей фотографии (особенно в нетрадиционных) необходимость использования бессеребряных фотографических слоев связана не столько с дефицитом серебра, сколько с новыми требованиями к фотографическим и эксплуатационным характеристикам фотоматериалов, достигнуть которые на галогенидах серебра, по-видимому, невозможно. Таким образом, другой причиной наблюдаемого в последние годы бурного развития бессеребряной фотографии является «моральное» старение серебряной фотографии в основном в нетрадиционных областях ее применения.

Фотографический процесс состоит из нескольких последовательных стадий, а именно: 1) получение первичного скрытого изображения; 2) усиление (проявление) скрытого изображения; 3) закрепление (фиксация) изображения; 4) визуализация (считывание) изображения. В конкретных фотографических процессах некоторые стадии могут совмещаться или отсутствовать совсем.

Основными фотографическими характеристиками являются светочувствительность, разрешающая способность и область спектральной чувствительности. Под светочувствительностью понимают величину, обратно пропорциональную экспозиции, необходимой для создания в фотографическом слое в результате последующей физико-химической обработка (стадии 2—4) заданного фотографического эффекта. Экспозиция определяется энергией падающего светового потока и измеряется в Дж/см^2. Разрешающая способность характеризует возможность воспроизводить мелкие детали и определяется числом штрихов специальной фотографической миры, приходящихся на 1 мм изображения и раздельно передаваемых на снимке при оптимальной экспозиции.

Эксплуатационные характеристики определяются всем комплексом физико-химических процессов обработки материала, необходимым для получения конечного изображения. Эти характеристики обусловливают возможность применения данного фотографического процесса в той или иной области.

Если фотографические характеристики галогенсеребряных материалов приближаются к идеальным (особенно по светочувствительности, 10^9—10^{10} см^2/Дж, но в гораздо меньшей степени по разрешающей способности и области спектральной чувствительности), то эксплуатационные характеристики далеки от оптимальных. Главными недостатками серебряной фотографии являются «мокрая» химическая обработка и отсутствие реверсивности (возможности перезаписи изображения).

В настоящее время в мире производится широкий ассортимент бессеребряных фотографических слоев, среди которых ведущее место занимают электрофотографические, диазотипные и везикулярные материалы (табл. 3.1) [1]. Однако ни один из разработанных бессеребряных слоев не может пока использоваться в производстве кинофотопленки, на которую идет 95% всего используемого в фотографии серебра. Поэтому применение этих материалов способствует уменьшению дефицита серебра лишь в незначительной степени. Как видно из табл. 3.1,

Таблица 3 1 *Светочувствительность бессеребряных фотоматериалов и способы их обработки*

Фотоматериалы	Светочувствительность, см^2/Дж	Светочувствительность, Единиц ГОСТ	Способ обработки
Фотохромные	10^2	10^{-5}	Не требуется
Диазотипные	10^2	10^{-5}	Химический
Везикулярные	10^2	10^{-5}	Термический
Термографические	10^1—10^3	10^{-6}—10^{-4}	Термический
Фоторезисты	10^1—10^3	10^{-6}—10^{-4}	Химический
Фототермопластические	10^7	1	Термический
Электрографические	10^6—10^7	0,1—1	Нанесение тонера

основное препятствие для применения бессеребряных материалов в традиционной фотографии (в том числе и в кинофотопленках) — их низкая светочувствительность. Создание бессеребряных материалов, в которых сочетаются высокая светочувствительность и простота обработки (например, только термическая, без стадии «мокрого» проявления), высокая разрешающая способность и низкая стоимость, означало бы переворот не только в фотографии, но и в ряде других областей техники.

Проблема создания бессеребряных фотографических слоев высокой светочувствительности непосредственно связана с поиском принципов усиления первичного действия света, т. е. совершенствованием стадии 2 фотографического процесса.

Суть любого процесса усиления состоит в том, что происшедшие при действии света незначительные изменения в фотослое в дальнейшем (при проявлении) инициируют то или иное физико-химическое превращение, приводящее к значительному изменению. Например, в галогенидах серебра образование под действием света центра скрытого изображения, состоящего из нескольких атомов серебра, инициирует каталитическое восстановление примерно 10^7—10^9 ионов серебра в дальнейшем процессе химического проявления.

Низкая светочувствительность бессеребряных материалов (табл. 3.1) связана либо с отсутствием процесса усиления, либо с недостаточной его эффективностью.

Данный обзор посвящен анализу нового принципа фотографической регистрации, основанного на явлении ускорения фазовых превращений при действии света. Использование этого явления для усиления скрытого изображения открывает принципиальную возможность создания высокочувствительного бессеребряного фотослоя. Кстати, здесь напрашивается интересная аналогия. Устройства, работающие на подобном явлении, уже давно и успешно конкурируют с галогенсеребряными материалами в экспериментальной ядерной физике для регистрации ионизирующего излучения и элементарных частиц. Это широко известные трековые камеры: камера Вильсона и современные пузырьковые камеры [2, с. 12].

В обзоре рассмотрен бессеребряный фотографический процесс, в котором первичное скрытое изображение создается в результате фотохимического превращения незначительной части молекул светочувствительного вещества, а усиление осуществляется путем фазового превращения, инициированного этими молекулами. Экспериментально полученная светочувствительность такого процесса, основанного на эффекте фотохимического инициирования кристаллизации аморфных диарилэтиленов, составляет 10^4—10^5 см^2/Дж. Показано, что в перспективе можно достичь характеристик, близких к параметрам галогенсеребряных материалов.

СОДЕРЖАНИЕ

3.1. ФОТОИНИЦИИРОВАННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Прежде чем непосредственно перейти к фотографическим процессам с фазовыми превращениями, рассмотрим вопрос о влиянии света на фазовые состояния и фазовые переходы. Известны два типа фотоинициированных фазовых превращений (ФФП). Один из них характеризуется тем, что фазовое превращение происходит непосредственно при действии света и является обратимым т. е. после прекращения действия света, как правило, происходит восстановление исходного фазового состояния. К другому типу ФФП относятся процессы, в которых непосредственно при действии света фазовое состояние не изменяется, но значительное ускорение фазового превращения будет наблюдаться при изменении внешних условий после действия света. Таким образом, вещество как бы «запоминает» действие света, которое затем «проявляется» в ускорении фазового превращения, причем это «проявление» можно вызвать в любой момент времени после действия света, стоит только соответствующим образом изменить термодинамическое состояние вещества или иные внешние условия.

Такое разделение ФФП является условным хотя бы потому, что оно основывается на некоторых внешних проявлениях и не связано однозначно с тем или иным механизмом фотопроцесса, но оно понадобится нам в дальнейшем, чтобы понять различную роль фазовых превращений в фотографических процессах.

Первые наблюдения эффекта ускорения фазовых переходов при действии света относятся к концу прошлого и началу нашего столетия. Это фазовые переходы различных аморфных и кристаллических модификаций друг в друге у таких элементов, как фосфор, сера, мышьяк, сурьма, селен, это фотокристаллизация солей из растворов, а также фотоконденсация паров воды,

иода, нафталина, амилнитрита и камфоры. Ссылки на эти работы можно найти в монографиях [3, 4]. Из работ последних лет нужно отметить исследования ФФП типа пар — расплав и расплав — кристалл в антрацене и его производных [5—9], фотохимическое инициирование кристаллизации аморфных диарилэтиленов [10—17], фотостимулированный фазовый переход в мышьяке [18], фотокристаллизация парафина [19] и ряд других работ [20—29].

Предельные характеристики фотографического процесса определяются в первую очередь механизмом ФФП.

На основании известных эффектов взаимодействия света с веществом и анализа экспериментальных фактов ускорения фазовых превращений, можно предложить три основных механизма инициирования ФФП: 1) термическое; 2) фотохимическое; 3) инициирование, основанное на обратимых изменениях электронной подсистемы.

3.1.1. ТЕРМИЧЕСКОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ

Термическое инициирование обусловлено тепловым действием света, т. е. локальным разогревом вещества. Самый простой случай термического инициирования наблюдается, когда вещество находится при температуре $T<T_0$ (где T_0 — температура фазового перехода) и локальный разогрев $\Delta T>T_0-T$, вызванный действием света, приводит к фазовому переходу. Энергия света, преобразуясь в тепловую, идет на увеличение температуры вещества и фазовый переход, т. е. поглощается в виде теплоты фазового перехода. Однако теплопроводность вещества приводит к выравниванию температур, вследствие чего после прекращения действия света происходит обратное фазовое превращение — восстанавливается исходное фазовое состояние вещества. Наиболее эффективно процесс термического инициирования происходит тогда, когда температура вещества равна T_0 и практически вся энергия света преобразуется в теплоту фазового перехода. Именно на таком термическом инициировании фазового превращения основан фотографический процесс, описанный в [25].

Более сложным случаем термического инициирования является фотостимулированное фазовое превращение из метастабильных фазовых состояний. Для метастабильных систем термическое инициирование может сводиться к увеличению степени метастабильности и, следовательно, к ускорению фазового превращения.

Примерами термического инициирования являются фотокристаллизация и фотоаморфизация халькогенидных стеклообразующих полупроводников (ХСП). При освещении аморфной пленки ХСП длительным импульсом света происходит размягчение слоя и разогрев подложки, на которую нанесен этот слой. После прекращения освещения происходит медленное остывание слоя и подложки, в процессе которого аморфная пленка ХСП кристаллизуется. Если освещать кристаллическую пленку ХСП коротким мощным световым импульсом, то подложка не успевает нагреться, а нагревается только лишь сама пленка, которая при этом расплавляется. После прекращения действия импульса происходит быстрое охлаждение пленки ХСП и она переходит в переохлажденное аморфное состояние [26].

3.1.2. ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ

Фотохимическое инициирование рассмотрим на основе теории фазовых превращений в бинарных системах. Основным компонентом такой системы является светочувствительное вещество, а другим компонентом можно считать молекулы, которые претерпели фотохимическое превращение в процессе экспозиции (примем, что эти примесные молекулы составляют незначительную часть системы).

Представим термодинамический потенциал образования зародыша новой фазы, который состоит из N молекул основного вещества и n молекул примесного вещества, в виде

$$\Delta\Phi(N, n) = N\Delta\mu(P, T) + n\Delta\psi(P, T) + \eta\sigma N^{2/3} + kTn\ln\frac{n}{cN} + kT(c - n/N) \quad (1)$$

где $\Delta\mu(P, T)$ — изменение химического потенциала основного вещества при фазовом превращении; $\Delta\psi(P, T)$ — изменение некоторой функции $\psi(P, T)$, которая учитывает влияние примесной молекулы на термодинамический потенциал системы и связана с взаимодействием одной примесной молекулы с молекулами основного вещества [30, с. 333]; P и T — давление и температура; σ — поверхностное натяжение; η — геометрический фактор, учитывающий форму зародыша; c — мольная доля примесных молекул, которая является функцией интенсивности падающего света I_λ и времени экспозиции t, т. е. $c=c(I_\lambda, t)$.

Решая систему вариационных уравнений

$$\delta[\Delta\Phi(N, n)]/\delta N = 0 \qquad \delta[\Delta\Phi(N, n)]/\delta n = 0 \quad (2)$$

находим термодинамический потенциал образования зародыша критического размера в двухкомпонентной системе:

$$\Delta\Phi^* = \Delta\Phi^*_0 U^2(P, T, c) \quad (3)$$

где

$$U(P, T, c) = \frac{\Delta\mu(P, T)}{\Delta\mu(P, T) + kTc[1 - \exp(-\Delta\psi/kT)]}$$

$$\Delta\Phi_0^* = \frac{4}{27}\frac{(\eta\sigma)^3}{(\Delta\mu)^2} \quad (4)$$

$\Delta\Phi_0^*$ — термодинамический потенциал зародышеобразования в однокомпонентной системе.

Как видно из формул (3.4), наличие примесных молекул в системе приводит к изменению термодинамического потенциала

образования критического зародыша и вследствие этого к сдвигу температуры фазового перехода, величина которого определяется из условия $\Delta\Phi^* \longrightarrow \infty$:

$$\Delta T = T_0' - T_0 - \frac{kcT_0^2}{q}\left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta\psi}{kT_0}\right)\right] \quad (5)$$

q — теплота фазового перехода в расчете на одну молекулу.

Теперь можно рассмотреть скорость возникновения зародышей в двухкомпонентной системе J, отнесенную к аналогичной скорости в однокомпонентной системе J_0 при тех же внешних условиях, как функцию концентрации примесных молекул или, в нашем случае, как функцию мольной доли фотохимически превращенных молекул:

$$\lg\frac{J}{J_0} = \frac{\Delta\Phi_0^*}{kT}\left[1 - U^2(P, T, c)\right] \quad (6)$$

На рис. 3.1 представлены результаты расчета по формуле (6) при различных степенях переохлаждения вещества. Видно, что при постоянном переохлаждении скорость зарождения чрезвычайно сильно зависит от концентрации примесных молекул. Аналогичная зависимость скорости зарождения в однокомпонентной системе наблюдается от степени переохлаждения [31, с. 362]. Это и понятно, поскольку в данной модели внесение примесных молекул в систему можно рассматривать как изменение степени неравновесности системы или, что тоже самое, как удаление состояния системы от бинодали.

При данной концентрации примесных молекул величина J/J_0 тем больше, чем меньше степень переохлаждения, т. е. чем ближе к бинодали находится состояние системы. Следовательно, чтобы добиться наибольшего различия скоростей зарождения в бинарной и однокомпонентной системах, нужно как можно ближе подойти к бинодали. Однако при этом следует иметь в виду, что стремление к бесконечности величины J/J_0 при $T \longrightarrow T_0$ связано с тем, что при конечном значении скорости зарождения J величина $J_0 \longrightarrow 0$. Например, как следует из рис. 3.1, при степени переохлаждения 10^{-2} существенное различие величин J и J_0 можно получить при концентрациях примесных молекул порядка 10^{7}—10^{-8}.

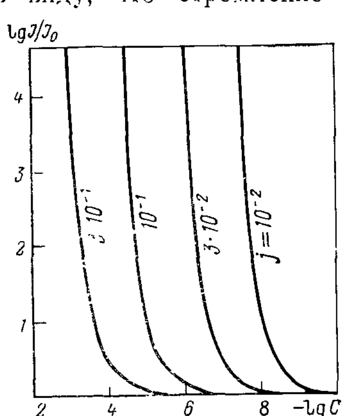


Рис. 3.1. Зависимость отношения скоростей зародышеобразования J/J_0 от мольной доли c превращенных молекул при различных степенях переохлаждения $j = (T_0 - T)/T_0$.

Рассмотрим самый простой случай фотохимического инициирования конденсации насыщенного пара, находящегося вблизи температуры кипения $T \approx T_0$. Пусть под действием света происходит необратимая фотохимическая реакция $A + h\nu \longrightarrow B$. При малых степенях превращения концентрация образующегося в результате действия света вещества B равна (для простоты будем рассматривать оптически тонкие слои вещества, когда $k_\lambda l \ll 1$):

$$c = \varphi k_\lambda I_\lambda t/\rho \quad (7)$$

где k_λ — показатель поглощения вещества A; l — длина оптического пути, проходимого светом; I_λ — интенсивность падающего света; φ — квантовый выход фотохимической реакции; ρ — плотность вещества A; t — время действия света.

При достижении определенной концентрации c', которая определяется из формулы (6) по заданному значению отношения J/J_0, скорость зарождения резко возрастает (см. рис. 3.1) и, следовательно, будет наблюдаться конденсация пара. При этом мы предполагаем, что $\Delta\psi < 0$, поэтому фотохимическое превращение будет приводить к увеличению температуры конденсации, $T'_0 > T_0$.

3.1.3. ОБРАТИМЫЕ ФОТОИНИЦИИРОВАННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Рассмотрим теперь более сложный случай фотохимического инициирования, когда обратимая фотохимическая реакция приводит к образованию нестабильного продукта B. В этом случае концентрация c продукта B определяется не экспозицией, а интенсивностью падающего света:

$$c = \frac{\varphi k_\lambda I_\lambda}{K_{обр}\rho} \quad (8)$$

где $K_{обр}$ — константа скорости обратного процесса.

Для определенности будем считать, что обратный процесс является термическим, а не фотохимическим, т. е. $K_{обр}$ является функцией температуры и не зависит от интенсивности света, и что время зарождения фазового состояния τ_0 много больше времени жизни фотохимического продукта B, т. е. $\tau_0 \gg K_{обр}^{-1}$. В этом случае при данной температуре пара $T \approx T_0$ конденсация наблюдается при интенсивностях света $I_\lambda > I'_\lambda$, где интенсивность I'_λ определяется из формулы (8) при $c = c'$. После прекращения действия света восстанавливается исходное фазовое состояние.

Аналогичным образом можно рассмотреть и влияние электронно-возбужденных состояний на ФФП. Концентрацию возбужденных состояний можно определить по формуле (8), если считать $\varphi = 1$, а $K_{обр}$ обратным временем жизни возбужденного состояния. Величина $\Delta\psi$, которая входит в формулы (3), (4) представляет собой изменение при фазовом превращении энер-

гии взаимодействия возбужденной молекулы А с окружающими ее невозбужденными молекулами. Можно легко оценить, какой должна быть интенсивность падающего света, чтобы получить $c \approx 10^{-5} \div 10^{-6}$. Полагая, что $k_\lambda \approx 10^5$ см$^{-1}$, а $K_{обр} \approx 10^9$ с$^{-1}$, получим $I_\lambda \approx 10^{19} \div 10^{20}$ фотон/(см$^2 \cdot$с). Таким образом, для фотоинициированных фазовых превращений с участием электронно-возбужденных состояний требуются значительные интенсивности света.

3.2. ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ОСНОВЕ ФОТОИНИЦИИРОВАННЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

В литературе есть несколько работ, в которых предлагается использовать ФФП для фотографического процесса [6, 7, 17, 32]. Для описанных случаев характерно наличие метастабильного исходного фазового состояния и существенная одностадийность процесса, т. е. конечное изображение в фотоматериале получается непосредственно при действии света в результате обратимого ФФП.

Однако использование фазовых превращений вещества в фотографических системах нельзя ограничивать только лишь обратимыми ФФП. Далее мы попытаемся проанализировать возможность и перспективность использования фазовых превращений вещества на различных стадиях фотографического процесса.

Фотографические процессы на основе фазовых превращений различаются тем, на какой стадии используется фазовое превращение, а именно: на стадии получения первичного скрытого изображения или на стадии проявления (усиления) скрытого изображения. Кроме того, существуют фотографические процессы с обратимыми ФФП, в которых стадия скрытого изображения и стадия усиления (проявления) совмещены.

Примеров бессеребряных фотографических процессов, использующих ФФП только на стадии получения скрытого изображения, по-видимому нет. Процесс образования скрытого изображения в галогенидах серебра ряд авторов рассматривает как ФФП [33—35].

Перейдем к рассмотрению фотографических характеристик различных фотографических процессов на основе ФФП. Рассмотрим одну из таких характеристик — светочувствительность. Она определяется квантовой эффективностью первичного фотографического процесса получения скрытого изображения и коэффициентом усиления. Эффективность усиления можно определить как отношение светочувствительности данного фотографического процесса S к светочувствительности S_0, которая принципиально может быть достигнута без стадии усиления:

$$K_{усил} = S/S_0$$

Например, для фотохромных материалов без усиления, в которых изображение создается путем изменения оптической плотности фотослоя в результате фотохимической реакции $A + h\nu \longrightarrow B$, теоретически достижимая светочувствительность определяется соотношением

$$S_0 = \sigma_B \varphi / (2{,}3 D_0 \varepsilon)$$

где σ_B — молекулярное сечение поглощения света (на стадии визуализации); φ — квантовый выход фотохимического превращения; D_0 — заданная оптическая плотность (фотографический эффект); ε — средняя энергия квантов света (используемых для записи).

При $\varphi = 1$, $\sigma \approx 10^{-16}$ см^2 по критерию $D_0 = 0{,}2$ для области спектра 500—550 нм, предельное значение $S_0 \approx 5 \cdot 10^2$ см^2/Дж. Таким образом, чтобы достичь светочувствительности $10^7 \div 10^9$ см^2/Дж, необходимой для кинофотоматериалов, нужны коэффициенты усиления порядка $10^5 \div 10^7$.

Как известно, фазовое превращение вещества происходит тогда, когда создается метастабильное состояние (переохлаждение, пересыщение, перегрев и т. д.), и в принципе достаточно образования одного зародыша критического размера, чтобы в результате его дальнейшего роста произошло фазовое превращение всего объема вещества. Таким образом, можно считать, что локальное инициирование может вызвать в итоге фазовое превращение значительного объема вещества, т. е. (на языке фотографических терминов) коэффициент усиления процесса, основанного на фазовом превращении вещества, неограничен. В то же время чтобы инициировать фазовое превращение, нужно создать зародыш определенных размеров, для чего требуется соответствующая экспозиция. Отсюда можно заключить, что светочувствительность фотографических процессов с фазовыми превращениями определяется квантовой эффективностью создания скрытого изображения, или, другими словами, квантовой эффективностью процесса инициирования фазового превращения. Таким образом, анализ светочувствительности фотографических процессов на фотостимулированных фазовых переходах сводится к оценке квантовой эффективности процесса инициирования фазового превращения.

3.2.1. ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД КАК СПОСОБ УСИЛЕНИЯ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

Фотографические процессы, в которых фазовое превращение является способом усиления (проявления) скрытого изображения, предварительно созданного в процессе экспозиции, являются наиболее перспективными. Рассмотрим, например, фотографический процесс, в котором скрытое изображение создается фотохимическим способом. В этом случае фотографический материал может представлять собой эмульсию, в которой микрочастицы (МЧ) светочувствительного вещества А распределены

в объеме материала-носителя, например, в желатине или в полимерной матрице. Размер МЧ и их концентрация определяют разрешающую способность материала. Под действием света в веществе происходит необратимое фотохимическое превращение: $A+h\nu \longrightarrow B$.

Рассмотрим фазовое превращение $\alpha \rightleftarrows \beta$ вещества А, где β — твердое кристаллическое состояние; α — жидкое (аморфное) состояние, тогда T_0 будет температура плавления. Пусть концентрация образовавшегося продукта В равна c', что соответствует сдвигу температуры плавления на $\Delta T = T_0' - T_0$ [см. формулу (5)]. Если после экспонирования изменить температуру фотослоя так, чтобы она оказалась в интервале $T_0 < T < T_0'$ (считаем, что $\Delta\psi < 0$), то все неэкспонированные МЧ будут находиться в фазовом состоянии α, а МЧ получившие экспозицию $H \geqslant I_\lambda t'$, определяемую по формуле (7) при $c=c'$, будут в фазовом состоянии β. Таким образом, в заданном интервале температур происходит проявление (усиление) скрытого изображения. Коэффициент усиления можно в этом случае оценить как отношение общего числа частиц в эмульсионной частице к числу фотохимически превращенных в процессе экспозиции частиц. Рассмотренный вариант фотографического процесса имеет тот недостаток, что если температура T_0 плавления вещества А ниже комнатной температуры, изображение будет существовать только при пониженных температурах вблизи T_0. Если же, наоборот, T_0 выше комнатной температуры и исходным состоянием вещества А является кристаллическое фазовое состояние β, изображение будет проявляться лишь при повышенных температурах вблизи T_0. Таким образом, необходим еще процесс закрепления изображения, который позволил бы сделать такого типа материал пригодным для практического использования. Другой недостаток состоит в том, что при проявлении изображения необходимо определенное время выдерживать фотослой в узком интервале температур $T_0 < T < T_0'$, причем чем более высокую светочувствительность мы хотим получить, тем уже этот интервал и тем более высокая точность поддержания температуры необходима.

Можно расширить температурный интервал проявления и, в некотором смысле, решить вопрос о фиксации (закреплении) изображения. Предположим, что вещество А легко переохлаждается, т. е. при комнатной температуре существует в переохлажденном аморфном состоянии. После экспонирования нужно прогреть слой до такой температуры, при которой скорость зародышеобразования в чистом веществе А еще мала и, следовательно, МЧ, на которые свет не попал, могут находиться в переохлажденном аморфном состоянии, в то время как в МЧ, которые поглотили свет, с заметной скоростью происходит фазовое превращение. После того, как в экспонированных микрочастицах произошло фазовое превращение вещества, фотослой охлаждают до комнатной температуры. Проявленные микрочастицы при этом так и остаются в кристаллическом состоянии β, а те, на которые свет не попал, — в переохлажденном аморфном состоянии α. Таким образом, скрытое изображение, полученное при экспонировании при комнатной температуре, в процессе прогревания проявляется (усиливается), а при последующем охлаждении до комнатной температуры видимое (усиленное) изображение фиксируется и будет храниться до тех пор, пока не произойдет спонтанная кристаллизация неэкспонированных участков фотослоя.

Сделаем оценку светочувствительности описанного выше фотоматериала. На рис. 3.1 приведены графики зависимости J/J_0 от c. Например, при $j=10^{-2}$ и $c=10^{-8}$ величина $J/J_0=10^2$. Пусть характерный размер эмульсионных частиц равен 10^{-4} см и $k_\lambda \approx 10^4$. Тогда экспозиция, необходимая для получения заданной концентрации $c=10^{-8}$, согласно формуле (7), равна

$$H = h\nu\rho C/\varphi k_\lambda \approx 10^{-9} \text{ Дж/см}^2$$

и соответственно светочувствительность

$$S = 1/H \approx 10^9 \text{ см}^2/\text{Дж}$$

что соответствует примерно 10^2 единиц ГОСТа. Следовательно, принципиальная возможность создания высокочувствительных фотографических материалов, в которых скрытое изображение образуется за счет фотохимического превращения незначительной части молекул исходного светочувствительного вещества и затем усиливается (проявляется) в результате фазового превращения, существует.

Нужно отметить, что описанные выше фотографические процессы, в которых фазовое превращение используется на стадии усиления (проявления) скрытого изображения, могут быть реверсивными, если фотохимическое превращение, в результате которого создается скрытое изображение, обратимо. Такими обратимыми фотохимическими реакциями могут быть реакции димеризации или изомеризации, причем зачастую обратное превращение тоже происходит под действием света, но другой длины волны. Таким образом, на одной длине волны можно производить запись изображения, а на другой — стирать изображение.

3.2.2. ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ОСНОВЕ ОБРАТИМЫХ ФОТОИНИЦИИРОВАННЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Перейдем к рассмотрению фотографических процессов, в которых стадии записи скрытого изображения и проявления (усиления) совмещены и основаны на обратимых ФФП.

Сюда нужно отнести все фотопроцессы с термическим инициированием фазового превращения. Если быть точным, то стадии записи скрытого изображения в этих фотопроцессах нет вообще, а есть только одна стадия получения видимого (конеч-

ного) изображения непосредственно при действии света. Рассмотрим два типа фотографических процессов с термическим инициированием.

В процессах первого типа температура вещества фотослоя близка к температуре фазового перехода, поэтому благодаря локальному разогреву происходит фазовое превращение. При этом, даже если исходная температура фотослоя очень близка к T_0 и теплопроводность вещества достаточно мала, получить высокую светочувствительность все равно трудно. Простейшая оценка без учета теплоотвода дает для такого процесса

$$S = 1/q\rho l \tag{9}$$

где q — теплота фазового перехода в расчете на одну молекулу; ρ — плотность вещества; l — размер элемента изображения.

Тогда при $q \approx 10^{-20}$ Дж, $\rho \approx 10^{21}$ см$^{-3}$ и $l \approx 10^{-4}$ см получаем, что $S \approx 10^3$ см^2/Дж. Фотографический материал на основе термически инициируемого фазового перехода описан в работе [25]. Фотослой представляет собой парафин, в котором хаотически распределены магнитные микрочастицы. Во время экспонирования фотослой помещают в магнитное поле. Под действием света парафин плавится, что приводит к резкому уменьшению его вязкости, и магнитные диполи выстраиваются в упорядоченные цепочки. После экспонирования парафин опять кристаллизуется, но в тех местах, куда попал свет, магнитные диполи упорядочены, а в других — нет.

Процессы второго типа с термическим инициированием — это процессы, которые идут по механизму «спускового крючка». Например, фотослой представляет собой сильно переохлажденную жидкость, которая не кристаллизуется только потому, что при данной температуре имеет высокую вязкость. Как известно, вязкость переохлажденных жидкостей экспоненциально зависит от температуры. Поэтому можно так подобрать температуру, что незначительного локального разогрева жидкости, происходящего под действием света, окажется достаточно для начала кристаллизации, а так как при этом начнет выделяться теплота фазового перехода, разогрев будет увеличиваться, что приведет к ускорению фазового превращения. На основе такого механизма «спускового крючка», по-видимому, и происходит запись изображения в переохлажденных органических веществах, описанная в патенте [32].

Помимо процессов с термическим инициированием существуют процессы, в которых первичное действие света является обратимым. Под обратимостью здесь нужно понимать следующее: те изменения в веществе (физические, химические и др.), которые происходят в процессе экспозиции, после прекращения действия света быстро исчезают.

Характерной особенностью фотографических процессов с обратимым действием света является то, что для проявления (усиления) изображения необходимо по крайней мере в течение времени τ_0 развития процесса поддерживать определенную степень фотопревращения вещества, достаточную для инициирования фазового перехода. Исходя из этого, можно оценить светочувствительность такого фотографического процесса:

$$S = \frac{1}{I_\lambda \tau_0} = \frac{\varphi k_\lambda}{c' \rho} \tag{10}$$

φ — квантовая эффективность образования центров скрытого изображения.

Величина τ_0 есть константа для данного физического или химического процесса, поэтому светочувствительность определяется не экспозицией, а интенсивностью падающего света. В данном случае получается как бы «абсолютная» невыполнимость закона взаимозаместимости. Рассмотрим пример, когда молекулярными центрами скрытого изображения являются электронно-возбужденные молекулы. Характерное время жизни электронно-возбужденных состояний органических молекул составляет 10^{-9} с. Допустим, что достаточная для инициирования степень превращения вещества равна $c \approx 10^{-6}$, тогда $S \approx \approx 10^8$ см^2/Дж, но при этом интенсивность падающего света должна составлять, согласно (8), 10 Дж/(см$^2 \cdot$с).

3.2.3. СПОСОБЫ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ИЗОБРАЖЕНИЯ В ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЯХ С ФАЗОВЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ

Остановимся теперь на вопросе, в чем заключается фотографический эффект при фазовом превращении вещества, т. е. каким образом происходит визуализация изображения в таких фотоматериалах. В традиционных фотоматериалах фотографический эффект в итоге сводится либо к амплитудной (измерение оптической плотности), либо к фазовой (изменение показателя преломления) модуляциям света. При фазовом превращении вещества амплитудная модуляция может осуществляться в результате изменения нескольких оптических параметров, например оптической плотности вещества, сдвига спектра поглощения [36, 37], а также изменения спектрально-люминесцентных свойств. Фазовый переход от аморфного состояния в кристаллическое для многих веществ сопровождается резким увеличением квантового выхода люминесценции. Так, расплав антрацена даже вблизи точки плавления не флуоресцирует, кристаллы антрацена, которые появляются в расплаве, флуоресцируют с квантовым выходом, близким к единице [38]. *цис*-Изомеры диарилэтиленов в переохлажденном аморфном состоянии не флуоресцируют, а переход в кристаллическое состояние приводит к резкому возрастанию квантового выхода люминесценции [13].

Фазовая модуляция света выражается в изменении показателя преломления вещества при фазовом превращении и заключается фактически в изменении рассеяния света, используется в фотоматериалах для голографии.

3.3. ФОТОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНЫХ ДИАРИЛЭТИЛЕНОВ И ФОТОГРАФИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС НА ЕЕ ОСНОВЕ

В последние годы интенсивно изучают фотохимические и фотофизические процессы в диарилэтиленах — органических соединениях вида

$$Ar—CH{=}CH—Ar'$$

где Ar и Ar' — фенил, нафтил, фенантрил, антрил, пиренил и др. [39].

Особый интерес представляет эффект фотоинициированной кристаллизации диарилэтиленов и фотографический процесс на ее основе. Кристаллизация диарилэтиленов инициируется их фотохимическим превращением — реакцией *цис-транс*-фотоизомеризации.

Энергия активации перехода одного изомера в другой в основном электронном состоянии составляет десятки килоджоулей на моль, т. е. оба изомера являются устойчивыми индивидуальными соединениями. В электронно-возбужденном состоянии при поглощении света происходит снижение энергетического барьера перехода изомеров примерно на порядок, в результате чего наблюдается *цис-транс*-фотоизомеризация.

Явление фотоинициированной кристаллизации исследовано на мелкодисперсных аморфных образцах *цис*-изомеров диарилэтиленов (аморфные микрочастицы вещества размером 1—10 мкм нанесены на стеклянную подложку).

При облучении светом ртутной лампы ($\lambda=366$ нм) образца *цис*-изомера происходит образование *транс*-изомера (рис. 3.2, кривая *3*). Интересно, что обратная реакция *транс-цис*-фотоизомеризации не происходит, т. е. мы имеем дело с необратимым процессом.

Наблюдение образца под микроскопом в процессе облучения, а также измерение интенсивности рассеяния света образцом (для измерения рассеяния использовали $\lambda=576$ нм, которая не поглощается веществом и, следовательно, не может вызывать изомеризацию) показали, что при облучении происходит кристаллизация аморфных микрочастиц. Кривая *2* показывает изменение интенсивности рассеяния света образцом и фактически соответствует кинетической кривой фазового превращения. Изменение интенсивности флуоресценции образца при облучении (рис. 3.2, кривая *1*) также свидетельствует об изменении фазового состояния вещества, поскольку аморфная фаза исходного вещества не люминесцирует, а переход в кристаллическое состояние приводит к появлению люминесценции.

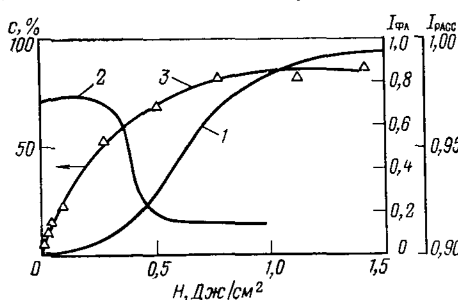


Рис. 3.2. Зависимость интенсивности флуоресценции с $\lambda=425$ нм (*1*), интенсивности рассеяния света с $\lambda=578$ нм (*2*) и мольной доли *c* превращенных в *транс*-форму молекул (*3*) от экспозиции *H* при облучении светом ртутной лампы ($\lambda=366$ нм) аморфного образца *цис*-1,2-ди(нафтил-1)этилена.

Кристаллизация вещества происходит при достижении определенной критической концентрации *транс*-изомера. При концентрациях больше критической аморфное состояние становится неустойчивым. Ускорение фазового превращения можно вызвать и при концентрациях меньше критической, если после облучения прогреть образец.

Были проделаны следующие эксперименты. Аморфный образец *цис*-1,2-ди(нафтил-1)этилена облучали светом с экспозицией 10^{-4}—10^{-5} Дж/см². При этом никакого фазового превращения не наблюдалось. После экспонирования образец прогревался в интервале температур 50—90 °С, в результате чего происходила кристаллизация вещества [12]. Таким образом, наблюдается инициированное фотохимической реакцией фазовое превращение вещества. Можно сделать простую оценку коэффициента усиления. Размер частиц $\sim 10^{-4}$ см, следовательно, число молекул в одной такой частице будет 10^9, а при экспозиции, равной 10^{-4} Дж/см², число поглощенных квантов света составит 10^7. Квантовый выход *цис-транс*-фотоизомеризации, по нашим оценкам, равен 10^{-2}. Тогда число превращенных молекул равно 10^5. Следовательно, коэффициент усиления, который в данном случае можно определить как отношение числа молекул, вовлеченных в фазовое превращение, к числу превращенных молекул, равен 10^4.

*
* *

Изложенный в данной работе принцип фотографической регистрации на основе фазовых превращений вещества нужно рассматривать как еще один подход к решению задачи создания высокочувствительных бессеребряных фотоматериалов. Проведенный анализ показывает, что принципиальных ограничений светочувствительности фотографического процесса на фазовых превращениях нет. По теоретическим оценкам, предельное значение светочувствительности равно 10^9 см²/Дж. Первые эксперименты позволили получить светочувствительность 10^4—10^5 см²/Дж.

3.4. ЛИТЕРАТУРА

1. **Алфимов М. В.** О современном состоянии и путях развития бессеребряной фотографии. Препринт ОИХФ АН СССР, 1981. 38 с.
2. **Скрипов В. П.** Метастабильная жидкость. М., Наука, 1972. 312 с.
3. **Фишер В. М.** Исследования над пересыщенными растворами солей. Рига, 1913. 151 с.
4. **Кён А. и Юнг Г.** Фотохимия. М. — Л., Гизлегпром, 1933. 222 с.
5. **Галашин А. Е., Галашин Е. А.** — ДАН СССР, 1975, т. 225, с. 345—348.
6. **Галашин Е. А.** — В кн.: Доклады Международного конгресса по фотографической науке. Секция Е. Москва, 1970. М., Внешторгиздат, 1970, с. 205—208.
7. **Галашин А. Е. и др.** — Усп. научн. фотогр., 1978, т. 19, с. 239—254.
8. **Аптекарь И. Л., Галашин А. Е.** — Письма в ЖЭТФ, 1978, т. 28, с. 421—425.
9. **Аптекарь И. Л., Галашин А. Е., Галашин Е. А. и др.** — Химия высоких энергий, 1979, т. 13, с. 453—459.
10. **Алфимов Ж. В., Разумов В. Ф.** — ДАН СССР, 1978, т. 241, с. 599—601.
11. **Alfimov M. V., Razumov V. F.** — Mol. Cryst. a. Lig. Cryst. Lett., 1978, v. 49, p. 95—99.
12. **Алфимов М. В., Разумов В. Ф.** — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1166.
13. **Алфимов М. В., Разумов В. Ф.** — Химия высоких энергий, 1979, т. 13, с. 561—562.
14. **Алфимов М. В., Разумов В. Ф.** — ДАН СССР, 1981, т. 260, с. 1383—1386.
15. **Кварацхелия Т. Г., Разумов В. Ф., Попов Л. С. и др. — Там же, т. 259,** с. 1389—1392.
16. **Разумов В. Ф., Алфимов М. В.** Фазовые превращения вещества в процессах фотографической регистрации информации. Препринт ОИХФ АН СССР, 1982. 40 с.
17. **Алфимов М. В., Разумов В. Ф.** — В кн.: Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле. Черноголовка, 1981, с. 206.
18. **Календарев Р. И., Ольшвангер Б. А., Фридкин В. М. и др.** — Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1976, т. 21, с. 165—169.
19. **Межидов В. Х., Пейзулаев Ш. И., Аржиев С. Х.** — В кн.: Физика поверхностных явлений в расплавах, часть I. Грозный, 1977, с. 189—192.
20. **Bourgoin J. C., Germain P.** — Phys. Lett., 1975, 54A, p. 444—448.
21. **Парибок-Александрович И. А.** — ФТТ, 1969, т. 11, с. 2019—2020.
22. **Katz J. L., Wen F. C. e. a.** — Science, 1977, v. 196, 1203—1207.
23. **Katz J. L., e. a.** — J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 1459—1474.
24. **Cordier B., Papon P., Leblond J.** — Ibid., v. 74, p. 3353—3361.
25. А. с. 717706, 1977 (СССР).
26. **Любин В. М.** — Усп. научн. фотогр., 1980, т. 20, с. 66—71.
27. **Gudzenko L. I., Marhviladze T. M., Sarychev M. E.** — Phys. Lett., 1976, v. A56, p. 289-290.
28. **Махвиладзе Т. М., Сарычев М. Е.** — ЖЭТФ, 1976, т. 71, с. 1592—1599.
29. **Фридкин В. М.** Фотосегнетоэлектрики. М., Наука, 1979. 262 с.
30. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Статистическая физика. М., Наука, 1974. 567 с.
31. **Френкель Я. И.** Кинетическая теория жидкостей. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1945. 422 с.
32. Пат. 4006022, 1977 (США).
33. **Галашин Е. А.** — ДАН СССР, 1966, т. 171, с. 366—369.
34. **Chibisov K. V. e. a.** — J. Photogr. Sci., 1973, v. 21, p. 125—131.
35. **Moisar E. e. a.**, Ibid., 1980, v. 28, p. 71—82.
36. **Бахшиев Н. Г.** Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л., Наука, 1972. 375 с.
37. **Казаченко Л. П.** Молекулярная спектроскопия жидкостей. Минск, Изд-во БГУ, 1978. 175 с.
38. **Прингсгейм П.** Флуоресценция и фосфоресценция. М., Издатинлит, 1951. 316 с.
39. **Коваленко Н. П., Алфимов М. В., Шекк Ю. Б.** Спектрально-люминесцентные свойства и фотоизомеризация диарилэтиленов. Препринт ОИХФ АН СССР, 1977. 38 с.

A NEW NON-SILVER PHOTOGRAPHIC PROCESS

M. V. Alfimov and V. F. Razumov

Summary

A new non-silver photographic process is described. This process comprises two stages: (a) the production of the primary latent image as a result of photochemical rearrangement of small amounts of a photosensitive material; (b) the amplification of the latent image thus obtained due to phase transition initiated by the products of the photochemical reaction, the latent image species being the nucleation centers for the newly formed phase.

The phenomenon of dark crystallization in preliminary UV irradiated small particles of cis-diarylethylenes have been found and studied. The phenomenon was shown to be due to crystallization initiated by photochemically formed trans-molecules acting as nucleation centres. The threshold photosensitivity of the material was found experimentally to be 10^4 Sm J^{-1}. In perspective the material is expected to have the parameters of silver halide photomaterials.

УДК 541.135

4. ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ПРОБЛЕМЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ

Л. О. Атовмян, Е. А. Укше

Институт химической физики АН СССР

Институт новых химических проблем АН СССР

Кристаллические соединения характеризуются упорядоченной трехмерно-периодической атомной структурой. В идеальном кристалле составляющие его атомы (ионы) находятся в строго определенных позициях, образуя жесткую кристаллическую решетку.

Однако идеализированная кристаллографическая модель противоречит результатам исследований таких явлений, как перенос вещества в твердых телах и особенно протекание электрического тока и диффузия в ионных кристаллах. На какое-то время противоречие было разрешено Я. И. Френкелем, который в 1926 г. указал на неизбежность возникновения структурной разупорядоченности в кристаллических решетках при температурах, отличных от абсолютного нуля, что обусловлено тепловым движением атомов и ионов. В результате возникли представления о точечных дефектах — ионных вакансиях и междоузельных ионах, движение которых обеспечивает перенос электрического заряда и массы в ионных кристаллах (теория Френкеля — Шоттки).

Успехи теории точечных ионных дефектов в описании равновесных и транспортных свойств кристаллов наиболее полно выражены в известной монографии Мотта и Герни «Электронные процессы в ионных кристаллах»*. Завершая изложение проблемы, авторы отметили: «описанные явления охватывают поведение почти всех ионных кристаллов при разных температурах вплоть до их точек плавления. Однако известно по крайней мере два или три вещества, ведущих себя совершенно иначе. Иодид серебра, например, при комнатной температуре гексагонален, но выше 140 °С существует в виде высокотемпературной модификации $\alpha-AgI$, обладающей аномально высокой ионной проводимостью и исключительно низкой энергией активации. Решетка $\alpha-AgI$ образует чрезвычайно открытую структуру — ионы Ag^+ как будто не занимают определенных позиций и перемещаются по всему доступному им пространству... В этих кристаллах любой металлический ион может перескочить из одной позиции в другую с такой же энергией. Различие между междоузельными ионами и ионами кристаллической решетки исчезает. Число подвижных ионов не зависит от температуры».

* Mott N. F., Gurney R. W. Electronic Processes in Ionic Crystals New York, Dover Publ Co , 1964 200 p

Из сказанного ясно, что уже более 40 лет назад были известны экспериментальные факты, противоречащие модели идеального кристалла, слегка возмущенного тепловым движением составляющих его атомов. Но лишь в середине 60-х годов, после открытия аномально высокой ионной проводимости кристаллов $RbAg_4I_5$ и $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ природа этого явления и возможность его практического использования стали объектами обширных и интенсивных исследований. Высокая подвижность ионов была обнаружена как в чисто ионных кристаллах (диэлектриках), так и в кристаллах полупроводников и металлов. Углубление знаний о быстром ионном переносе в твердых телах одновременно сопровождалось изменением самого подхода к изучению этой проблемы. Если в первое время она рассматривалась, главным образом, как электрохимическая то затем ее стали рассматривать с позиций физики твердого тела и кристаллохимии. Кристаллохимический аспект проблемы аномально высокой ионной проводимости (суперионной проводимости) особенно важен, поскольку только на основе надежной и точной информации о строении этих проводников возможно понять природу и механизм движения ионов.

Настоящий обзор обобщает и анализирует структурные и кристаллохимические исследования суперионных проводников. Главный результат этих исследований состоит в том, что высокая подвижность ионов в твердом теле является следствием определенной организации структуры, при которой ионы одного вида оказываются разупорядоченными в пределах относительно жесткой кристаллической решетки других.

В настоящее время использование суперионных проводников находится еще в самой начальной стадии. Она традиционно связывается с электрохимическими методами преобразования энергии. В частности, можно отметить получившие широкое распространение сернонатриевые аккумуляторы, в которых в качестве твердого электролита применяют мембраны на основе полиалюмината натрия. Развитие знаний о природе суперионных проводников и расширение ассортимента этих материалов ведут к появлению новых приложений в таких областях, как электроника, приборостроение, медицина и др. Значительный интерес представляют интеграторы (кулонометры) и низкочастотные конденсаторы на твердых электролитах, обладающие гигантскими удельными емкостями, до 10 Ф/см^3. В последнее время суперион-

ные проводники используют также в электрохромных элементах или дисплеях, применяющихся для визуального отображения электрических сигналов*).

СОДЕРЖАНИЕ

4.1. ПРИРОДА БЫСТРОГО ИОННОГО ПЕРЕНОСА

Открытие суперионных проводников привело к появлению новой терминологии. При этом предлагавшиеся термины не всегда получали достаточно широкое признание, а иногда в тот или иной термин различные исследователи вкладывали разный смысл. Ясно, что такой терминологический разнобой ведет к недоразумениям, поэтому начнем с некоторых определений.

Область науки (материаловедения), предметом исследования которой являются свойства, строение и способы получения ионопроводящих твердых материалов, а также их применение в преобразовании различных видов энергии и информации, получила в последнее время название «ионика твердого тела». Объектами ионики твердого тела являются твердые электролиты и суперионные проводники. Эти термины неравнозначны. Под твердыми электролитами принято понимать любые твердые (кристаллические или стеклообразные) вещества, в которых ионная проводимость преобладает над электронной. Таким образом, с позиций физики твердого тела твердые электролиты всегда являются электронными диэлектриками. К твердым электролитам относятся различные классы веществ: слабые проводники, типа NaCl (удельная проводимость при комнатной температуре $\sigma \approx 10^{-14} \div 10^{-12}$ Ом$^{-1}$ см$^{-1}$); силикатные стекла ($\sigma \approx 10^{-8} \div 10^{-10}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$); вещества, обладающие относительно высокой проводимостью за счет дефектов решетки примесного происхождения (твердые растворы ZrO_2—CaO, проводимость которых по ионам O^{2-} достигает $\sim 0{,}1$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$ при 1000 °С); и наконец, суперионные проводники — например, $RbAg_4I_5$, для которых $\sigma = 0{,}30$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$ при 25 °С.

* **Укше Е. А., Вершинин Н. Н., Малов Ю. И.** — Зарубежная радиоэлектроника, 1982, № 7, с. 53—56; Оксидные электрохромные материалы, Рига, Латв. университет, 1981. 154 с.

Под суперионными проводниками (суперионниками) понимают кристаллические вещества с быстрым ионным переносом, обусловленным, как будет показано ниже, определенными структурными свойствами.

Характерными чертами суперионников является [1,2]: 1) высокая ионная проводимость, обычно составляющая $0{,}001 \div 1$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$; 2) низкая энергия активации ионной проводимости, не превышающая 0,3—0,4 эВ; 3) униполярность ионной проводимости — подвижность мобильных ионов не менее чем на 4—6 порядков превышает подвижность ионов, образующих жесткую структуру.

Этим условиям удовлетворяют не только твердые электролиты, но и полупроводники (Ag_2S, $AgCrSe_2$, $K_2O \cdot 7Fe_2O_3$) и даже металлы ($Li \cdot Al$). В англоязычной научно-технической литературе наряду с термином «superionic» часто используется составной термин «fast ion transport», т. е. «быстрый ионный перенос», имеющий тот же смысл.

Суперионная проводимость присуща особому состоянию кристаллического вещества, которое существует обычно в определенном температурном интервале, ограниченном сверху температурой плавления или термического разложения, а снизу — температурой фазового перехода, когда кристалл приобретает упорядоченную структуру. Кристаллическая структура суперионников характеризуется наличием жесткой решетки, образованной атомами одного или нескольких видов, в которой есть ряд кристаллографических позиций, составляющих одно-, двух- и трехмерные сетки каналов. Каналы служат путепроводами для находящихся в них ионов проводимости (мобильных ионов).

Существует два принципиальных вопроса, на которые прежде всего должны ответить фундаментальные исследования суперионных проводников: каковы причины возникновения соответствующих кристаллических структур и каков механизм переноса ионов в каналах проводимости. Простейший и на первый взгляд наиболее привлекательный путь ответа на эти вопросы состоит в том, чтобы использовать существующие модельные представления о точечных дефектах в ионных кристаллах и каким-то образом распространить эти представления на суперионники. Так, делалось предположение, что разупорядочение одной из ионных подрешеток может быть следствием взаимодействия точечных дефектов в нормальном кристалле. С ростом числа дефектов это взаимодействие усиливается и при подборе определенного вида зависимости энергии взаимодействия от концентрации дефектов удается получить скачок концентрации, например, массовый переход ионов из основных позиций в междоузельные, что и рассматривается как разупорядочение подрешетки.

Однако такая модель находится в противоречии с экспериментом, поскольку для большинства кристаллов переход в суперионное состояние связан с перестройкой всей структуры,

включая и жесткую подрешетку. В тех же случаях, когда это не так [$PyAg_5I_6$, $(1+x)Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ и др.], разупорядочение происходит не скачкообразно, а развивается постепенно с ростом температуры. В обоих случаях выполняются два условия, обеспечивающих появление суперионной проводимости: число доступных кристаллографических позиций должно существенно превышать число образующихся мобильных ионов, а потенциальные барьеры между позициями должны быть достаточно низкими, чтобы не существовало значительных затруднений при переходе из одной позиции в другую. Это последнее требование адекватно необычайно низким энергиям активации проводимости, составляющим всего 0,1 эВ, в то время как для обычных ионных кристаллов энергии активации достигают 1—2 эВ. Таким образом, главную роль в образовании суперионных фаз должно играть не столько разупорядочение мобильных ионов по междоузельным позициям, сколько перестройка жесткой части кристаллической решетки, которая создает предпосылки для последующего «расплавления» подрешетки мобильных ионов.

Что касается механизма переноса ионов в суперионных проводниках, то попытки использования традиционных представлений о трансляционных скачках, когда ион длительное время остается локализованным в определенной позиции (основной или междоузельной), совершая колебательные движения, а затем в течение очень короткого промежутка времени перескакивают в соседнюю позицию (причем накопленная им энергия рассеивается и ион вновь переходит в локализованное состояние), также противоречат данным экспериментов. Так, по результатам исследований тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей (EXAFS) [3] и квазиупругого рассеяния нейтронов [4, с. 183—200] время оседлой жизни подвижных ионов в суперионных проводниках имеет тот же порядок величины, что и время перехода между двумя соседними позициями (10^{-13}—10^{-12} с). Кроме того, очевидно, что движение ионов в каналах проводимости не может не иметь коллективного характера, поскольку в противном случае нарушалась бы локальная электронейтральность кристалла.

Необходимость учета непрерывности и коллективности движения ионов, участвующих в диффузии или в переносе тока, привела к появлению стохастических теорий суперионной проводимости, подробное изложение которых было недавно дано Гайзелем [5, с. 201—246]. В основе этих теорий лежит одновременный учет колебательных и диффузионных движений ионов.

4.2. ПРОВОДИМОСТЬ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ

Большая часть известных суперионных проводников относится к кислородсодержащим соединениям [$Na_5HoSi_4O_{12}$, $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$, $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ и др], галогенидам (AgI, $RbAg_4I_5$, $RbCu_4Cl_3I_2$), халькогенидам (Ag_2S) или к соединениям, содержащим анионы нескольких видов, например Ag_3SI, $CuTeBr$, $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$ и др. Часть суперионников представляет собой простые соли (AgI, $CuBr$, Li_3N, Li_2SO_4), но большинство является комплексными соединениями: $PyAg_5I_6$, $Na_5HoSi_4O_{12}$, $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$, Ag_2HgI_4 и др. Простые соли в суперионном состоянии можно рассматривать как аналоги металлов в том смысле, что они содержат кристаллический анионный остов и катионную «жидкость», так же как металлы содержат катионный остов и электронную «жидкость». Разупорядоченные заряженные частицы (ионы или электроны) обеспечивают электронейтральность кристалла и химическую связь структуры в целом [6].

Принципиальным является вопрос об устойчивости таких структур, в которых ионы одного вида сильно разупорядочены. Повышение стабильности жесткой решетки достигается в тех случаях, когда она построена из ионов, образующих комплексные фрагменты. Так, стабильность решетки в комплексных солях увеличивается благодаря присутствию комплексообразующих катионов. Для $RbAg_4I_5$ и $RbCu_4Cl_3I_2$ это ионы Rb^+, входящие в состав комплексных фрагментов $[RbI_5]^{4-}$, для $PyAg_5I_6$ — ионы пиридиния $[PyI_6]^{5-}$. В жесткую решетку кислородсодержащих комплексных структур входят помимо ионов O^{2-} стабилизирующие катионы и атомы неметаллов, координирующих кислород. Например, в упомянутом выше соединении $Na_5HoSi_4O_{12}$ основой жесткой структуры являются кремнийкислородные кольца, а ионы Ho^{3+} обеспечивают связь этих колец в единый каркас. Для $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$ основным элементом структуры являются германий-кислородные полиэдры. Ионы Zn^{2+} обеспечивают стабильность жесткой решетки при разупорядочении ионов Li^+.

В решетке суперионного проводника — полиалюмината натрия (бета-глинозема) — обе функции (металла и неметалла) выполняет алюминий благодаря своим амфотерным свойствам. Наконец, существует обширный класс суперионных проводников, в которых жесткая решетка стабилизируется вследствие того, что построена из двух разных анионов, например I^- и WO_4^{2-}, I^- и S^{2-}, I^- и PO_4^{3-} и т. д.

Таблица 4.1. Комплексные галогениды со стабилизирующим катионом

	Ион проводимости	Интервал температур, °С	A_0, К/(Ом·см)	E, эВ	$\sigma_{25 °C}$, $Ом^{-1}см^{-1}$	Литература
$RbAg_4I_5$	Ag^+	—30—+50	$5,18 \cdot 10^3$	0,104	0,30	[7]
$RbCu_4Cl_3I_2$	Cu^+	—29—+53	$1,32 \cdot 10^4$	0,115	0,50	[8]
$Ag_7(C_2H_5)_4NI_8$	Ag^+	—29—+38	$1,49 \cdot 10^5$	0,258	0,022	[9]
$Ag_5C_5H_5NHI_6$	Ag^+	—20—+42	$1,32 \cdot 10^{10}$	0,515	0,087	[10]
		+42—+80	$1,05 \cdot 10^5$	0,198		

Таблица 4.2. Комплексные галогениды со стабилизирующим анионом

	Ион проводимости	Интервал температур, °C	A_0, K/(См·см)	E, эВ	$\sigma_{25\,°C}$, Ом$^{-1}$см$^{-1}$	Литература
Ag_3SI	Ag^+	+25—+75	$3{,}83\cdot10^2$	0,115	0,014	[11]
$Ag_6I_4WO_4$	Ag^+	—30—+40	$2{,}26\cdot10^5$	0,248	0,049	[12]
$Ag_7I_4PO_4$	Ag^+	+2—+50	$1{,}55\cdot10^4$	0,21	0,015	[13]

Таблица 4.3. Комплексные оксидные суперионики

	$A_0\cdot10^{-3}$, K/(Ом·см)	E, эВ	$\sigma_{300\,°C}$, Ом$^{-1}$см$^{-1}$	Литература
$1{,}1Na_2O\cdot11Al_2O_3$	0,513	0,148	0,045	[14]
$1{,}1Na_2O\cdot1{,}1MgO\cdot11Al_2O_3$	2,29	0,143	0,22	[14]
$1{,}6Na_2O\cdot0{,}6CoO\cdot0{,}25\cdot$ $\cdot TiO_2\cdot11Al_2O_3$	1,42	0,146	0,13	[15]
$Na_5YbSi_4O_{12}$	7,96	0,156	0,06	[16]
$Na_5YSi_4O_{12}$	3,10	0,216	0,06	[16]
$Na_5HoSi_4O_{12}$	5,50	0,222	0,11	[16]
$Na_5DySi_4O_{12}$	2,89	0,207	0,08	[16]
$Na_5GdSi_4O_{12}$	4,16	0,208	0,10	[16]
$Na_5EuSi_4O_{12}$	5,42	0,215	0,12	[16]
$Na_5SmSi_4O_{12}$	7,82	0,231	0,13	[16]
$Na_3Sc_2(PO_4)_3$	—	0,19—0,25	0,17	[17, с. 431]
$Na_3Si_2Zr_2PO_{12}$	—	0,27—0,35	0,22	[17, с. 443]
$Li_{14}Zn(GeO_4)_4$	—	0,24	0,0125	[18]

В табл. 4.1 и 4.3 собраны литературные данные о проводимости наиболее известных комплексных галогенидов и оксидов. Приведены значения проводимости σ при 25 или 300 °C и коэффициенты уравнения Френкеля

$$\sigma T = A_0 \exp(-E/kT) \qquad (1)$$

выражающего температурную зависимость проводимости. Наиболее характерная особенность суперионикоз — низкая энергия активации проводимости, как уже отмечалось, является прямым следствием их структуры. В самом деле, для обычных ионных кристаллов (NaCl) энергия активации проводимости близка к 2 эВ и складывается из половины энтальпии образования пары дефектов Шоттки или Френкеля и энтальпии трансляционного скачка, определяемой потенциальным барьером между двумя соседними узловыми позициями, расстояние между которыми всегда равно постоянной величине, связанной с параметром решетки. Для суперионикоз первое слагаемое вообще отсутствует, а потенциальный барьер оказывается значительно ниже вследствие особенностей структуры жесткой решетки

Таблица 4.4. Относительная проводимость при 500 K твердых электролитов типа $A_xIn_xSn_{1-x}O_2$ (σ_{NaInO_2}=7,9·10^{-9} Ом$^{-1}$ см$^{-1}$ [19])

	E, эВ	$\sigma_{A_xIn_xSn_{1-x}}/\sigma_{NaInO_2}$
$NaInO_2$	1,09	1
$Na_{0,95}In_{0,95}Sn_{0,05}O_2$	0,98	3
$Na_{0,90}In_{0,90}Sn_{0,10}O_2$	0,93	8
$KInO_2$	0,87	32
$K_{0,72}In_{0,72}Sn_{0,28}O_2$	0,69	$2{,}8\cdot10^3$

и потому, что соседние позиции для подвижных ионов разделены очень малыми расстояниями (часто эти расстояния столь малы, что на двух соседних позициях не могут одновременно находиться два иона — им не хватает места).

Фактически основные стерические затруднения при перескоках ионов проводимости из одной позиции в другую должны возникать при прохождении общих граней координационных полиэдров, окружающих позиции. Эти «узкие места» (bottlenecks) и определяют энергию активации электропроводности.

Роль таких узких мест была проиллюстрирована на примере ряда оксидных электролитов $A_xIn_xSn_{1-x}O_2$, где A=Na, K [19]. Эти соединения образуют слоистые структуры, в которых металл — оксидные слои чередуются со слоями, содержащими катионы щелочных металлов. В табл. 4.4 показано, как меняется проводимость в ряду таких соединений.

Как видно, соединение в последней строке таблицы имеет проводимость на 5—6 порядков больше, чем все остальные.

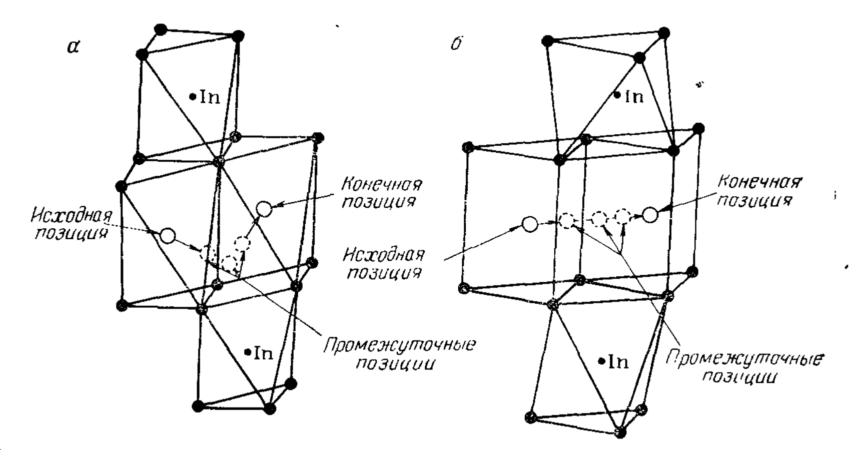


Рис. 4.1. Пути диффузии иона щелочного металла в $A_xSn_{1-x}In_xO_2$ [19] в октаэдрической (*а*) и тригонально-призматической (*б*) ячейках.

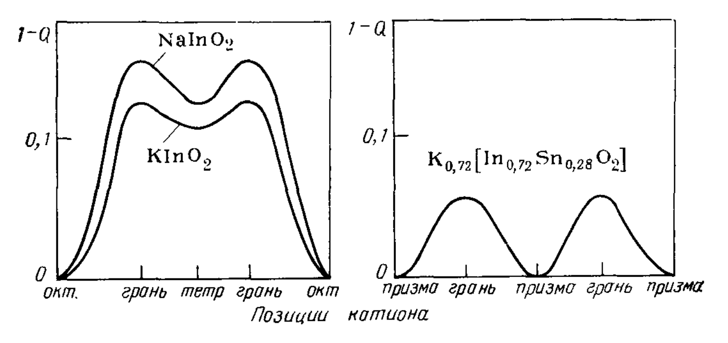


Рис. 4.2. Изменение стерической компоненты энергии активации при диффузии иона щелочного металла в структурах $AInO_2A_xIn_xSn_{1-x}O_2$ [19].

В этом соединении ион K^+ находится в тригонально-призматическом окружении, а в остальных — катионы имеют октаэдрическое окружение. На рис. 4.1, *а* показан возможный путь иона K^+ (или Na^+) при переходах по октаэдрическим позициям. Чтобы попасть из одной позиции в другую, K^+ должен пройти промежуточную тетраэдрическую позицию, т. е. он пересекает общую грань октаэдр/тетраэдр, минует тетраэдр и снова пересекает грань тетраэдр/октаэдр. Канал проводимости включает, таким образом, три узких места. В случае тригонально-призматической координации (рис. 4.1, *б*) ион K^+ для перехода из одной призмы в другую должен пройти лишь одно узкое место — грань призма/призма. Авторы работы [19] определили расстояние между анионом кислорода и катионом K^+ в промежуточных позициях и в основной позиции внутри координационного полиэдра. Отношение Q этих величин связано со стерической компонентой энергии активации миграции, пропорциональной $1-Q$. На рис. 4.2 показано изменение параметра $1-Q$ при движении катиона по каналам проводимости. Видно, что движение K^+ в решетке $K_{0,72}[In_{0,72}Sn_{0,28}]O_2$ должно осуществляться с меньшей энергией активации, чем катиона в $NaInO_2$ и $KInO_2$.

4.3. СТРУКТУРА СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЕБРА

4.3.1. ПРОСТЫЕ СОЛИ

Наиболее тщательно изучено строение суперионных проводников на основе иодида серебра. Иодид серебра образует суперионную фазу в интервале температур от 147 ($\beta\to\alpha$-переход) до 555 °С (плавление). Высокая проводимость α-AgI была обнаружена еще в начале XX столетия [20]. Первые суждения о строении α-AgI были высказаны Штроком [21] на основании исследования дебаеграмм. Они положили начало многолетней

дискуссии о действительном характере распределения ионов Ag^+ в кристаллической решетке [22—29]. Электропроводность α-AgI в области существования этой фазы описывается уравнением (1) $\sigma T=8{,}91\cdot10^3 \exp(-0{,}101/kT)$, изменяясь от 1,30 до 2,60 $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$. При плавлении иодида серебра отмечается снижение электропроводности примерно на 12% (до 2,3 $Ом^{-1}см^{-1}$). Коэффициент диффузии ионов Ag^+ в α-AgI изменяется в интервале 147—555 °С от $1{,}1\cdot10^{-5}$ до $4{,}3\cdot10^{-5}$ $см^2/с$. Это значение сравнимо со значениями коэффициентов диффузии ионов Ag^+ и I^- в расплавленном состоянии. Например, в расплаве AgI при 610 °С $D_{Ag^+}=D_{I^-}=5{,}4\cdot10^{-5}$ $см^2/с$, а при 556 °С $D_{Ag^+}=4{,}4\cdot10^{-5}$ $см^2/с$ [30]. Таким образом, плавление кристаллов α-AgI связано с увеличением подвижности практически только анионов I^- ($D_{I^-}=2{,}3\cdot10^{-8}$ $см^2/с$ при 554 °С) [31].

Такой характер изменения транспортных свойств дал основание Тубанду и Лоренцу [20] высказать предположение о раздельном плавлении катионной и анионной подрешеток AgI.

Структура кристаллов α-AgI построена следующим образом: анионы I^- образуют объемно-центрированный кубический каркас, в то время как два иона Ag^+, приходящиеся на элементарную ячейку, статистически распределены по тетраэдрическим 12(*d*) кристаллографическим позициям [27, 28]. Для ионов Ag^+ характерны сильные ангармонические колебания. Анионная подрешетка заметно деформирована вследствие тепловых смещений ионов I^- относительно нормальных позиций объемноцентрированной кубической структуры.

Ангармоничность тепловых колебаний Ag^+ или Li^+ наблюдается также и в других высокосимметричных суперионных кристаллах (β-Ag_2S, α-Ag_3SI, Li_3N). Это явление обусловлено асимметричностью потенциала мобильных ионов, находящихся в равновесных позициях, и может быть сопряжено с их высокой подвижностью.

Кристаллические структуры β-Ag_2S и α-Ag_3SI [32—34] аналогичны структуре α-AgI. Они состоят из такого же объемноцентрированного анионного каркаса с тем различием, что в Ag_2S этот каркас образован ионами S^{2-}, а в Ag_3SI — ионами I^- и S^{2-}, статистически распределенными по одной и той же кристаллографической позиции.

Существенно, что в ряду α-AgI$\to\alpha$-$Ag_3SI\to\beta$-Ag_2S происходит увеличение чисел n подвижных ионов, приходящихся на одну элементарную ячейку; они равны соответственно 2, 3 и 4 (табл. 4.5). Однако это увеличение не приводит к росту электропроводности — напротив, электропроводность α-Ag_3SI несколько ниже, чем у α-AgI. В структурах β-Ag_2S и α-Ag_3SI ионы серебра находятся не только в тетраэдрических позициях 12(*d*), но и в октаэдрических 6(*b*). При увеличении температуры позиции 6(*b*) в Ag_2S постепенно высвобождаются и все ионы Ag^+ переходят на позиции 12(*d*). В то же время в низкотемпературных фазах β-Ag_3SI и γ-Ag_2S ионы Ag^+ остаются как в тетра-

Таблица 4.5. Характеристики суперионных проводников AgI, Ag_3SI, Ag_2S [1, 32—34]

Электролит	a, нм параметр элементарной ячейки	n_{Ag^+} в ячейке	$T_{ф.п}$, К	Заселенность позиций			$\sigma_{573\,K}$, $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$	F, эВ
				12(d)	6(b)	T, К		
α-AgI	0,505	2	420	2	—	420	2,0	0,101
α-Ag_3SI	0,499	3	515	0,66	2,27	520	1,0	0,09
β-Ag_2S	0,486	4	450	3,19	0,81	459*	5,1	0,11

* С ростом температуры заселенность 6(b)-позиция снижается и при 533 К становится равной нулю.

эдрических, так и в октаэдрических позициях. В иодиде серебра, как в высокотемпературной (α), так и в низкотемпературной (β) модификации нет ионов Ag^+ в позициях с октаэдрической координацией. Таким образом, тип координационного полиэдра, по-видимому, не связан с концентрацией ионов серебра, а определяется главным образом анионным остовом. Тетраэдрические позиции 12(d), несомненно, предпочтительны в энергетическом отношении. Упорядочение ионов серебра с ростом температуры в β-Ag_2S отвечает снижению конфигурационной энтропии, что пока не находит объяснения.

Заметим, что в ряду α-AgI⟶α-Ag_3SI⟶β-Ag_2S наблюдается переход от электролита к полупроводнику, поскольку электронная проводимость α-AgI ничтожно мала ($\sim 10^{-12}$ $Ом^{-1}см^{-1}$), для Ag_3SI она не ниже 10^{-6} $Ом^{-1}см^{-1}$, а для Ag_2S имеет порядок 0,1—1 $Ом^{-1}см^{-1}$, т. е. близка к ионной проводимости или даже превышает ее. Рост σ отвечает уменьшению ширины запрещенной зоны, соответственно равной 3,2; 1,8 и 0,9 эВ [35, 36].

Различия в структуре кристаллов α-AgI, α-Ag_3SI и β-Ag_2S проявляются и в изменении объема элементарной ячейки при переходе в суперионное состояние: в двух последних кристаллах происходит снижение плотности, а у AgI плотность суперионной высокотемпературной фазы выше, чем низкотемпературной.

Энергия активации ионной проводимости для всех трех рассмотренных соединений близка к 0,1 эВ. В работе [36] было показано, что энергия активации может быть оценена по картам распределения электронной плотности. Полученное таким путем значение очень близко к 0,1 эВ.

Выше была показана связь энергии активации с геометрией кристалла. Результаты Перенталера и др. [36], полученные в рамках одночастичного приближения, указывают на существование зависимости между распределением электронной плотности подвижных ионов и энергией активации проводимости. Количественный учет этой зависимости представляется перспективным для более глубокого понимания механизма переноса в суперионных кристаллах.

4.3.2. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЕБРА

Простые соединения AgI и Ag_2S, хотя и проявляют чрезвычайно высокую ионную проводимость, неудобны ни для практического использования, ни для кристаллохимических исследований, поскольку суперионные фазы существуют при сравнительно высоких температурах. Неудивительно поэтому, что, хотя о высокой подвижности ионов Ag^+ в α-AgI и β-Ag_2S было известно очень давно, эти соединения не привлекали серьезного внимания исследователей. О суперионной проводимости заговорили лишь после открытия высокой подвижности ионов Ag^+ в комплексных соединениях на основе AgI, существующих при комнатных температурах и при температурах ниже 0 °C.

Анализ строения кристаллов типа $RbAg_4I_5$ позволил выделить структурные особенности, характерные только для суперионного состояния [37]: 1) наличие частично заселенных кристаллографических позиций; 2) наличие междоузельных позиций, которые по стерическим причинам не могут быть полностью заселены; 3) кратчайшие переходы между позициями ионов серебра осуществляются через общие грани координационных полиэдров, образованных атомами иода; последовательность таких переходов приводит к образованию каналов проводимости в кристалле.

Однако перечисленные особенности, хотя и показывают, что высокая ионная проводимость является свойством определенным образом организованной структуры, но не дают объяснения причин возникновения суперионного состояния и механизма ионного переноса. Поскольку проводимость зависит от температуры, наиболее фундаментальная информация для решения поставленных вопросов может быть получена путем изучения температурной зависимости параметров кристаллической структуры, в частности, межатомных расстояний, параметров решетки и заселенностей позиций, а также изменений, происходящих при фазовых переходах. Такого рода исследования начаты лишь в последние годы. Краткая сводка литературных данных приведена в табл. 4.6.

Твердый электролит $PyAg_5I_6$ при температурах выше 230 К существует в гексагональной модификации (β-фаза), в которой 10 ионов серебра, приходящихся на элементарную ячейку, рас-

Таблица 4.6. Суперионные проводники, для которых изучена температурная зависимость параметров

Соединение	Интервал температур, К	Литература	Соединение	Интервал температур, К	Литература
$PyAg_5I_6$	243—398	[38]	Li_2SO_4	908	[43]
$RbAg_4I_5$	209—408	[39]	$Na_3Sc_2(PO_4)_3$	293—623	[45, 46]
Ag_3SI	153—888	[36]	$Na_5MSi_4O_{12}$, M=Y или РЗЭ	300—600	[44]
Li_3N	153—923	[17, с. 495]			
$Li_5B_7O_{12,5}Cl$	296—425	[40—42]	$(1+x)Na_2O \cdot 11\,Al_2O_3$	80—873	[4, с. 223]

пределены по двум кристаллографическим позициям. 6(f) и 4(c). По мере увеличения температуры ионы Ag^+ переходят из этих позиций в новую 24(m) междоузельную позицию. Температурная зависимость распределения ионов серебра в $PyAg_5I_6$ обратна наблюдаемой для β-Ag_2S. Она отвечает увеличению степени разупорядочения подвижных ионов с ростом температуры.

Электролит $PyAg_5I_6$ представляет некую кристаллохимическую загадку. При температуре около 318 К [10, 47] кривая зависимости проводимости от температуры в координатах $\lg \sigma T$—T^{-1} имеет перегиб, отвечающий скачкообразному изменению энергии активации. Это изменение не сопровождается какими-либо структурными превращениями, однако после перегиба зависимость заселенности трех позиций, занятых ионами серебра, от температуры изменяется и приобретает линейный характер. Кроме того, анизотропия колебаний атомов иода и атомов серебра в позиции 6(f) после перегиба уменьшается, тогда как для атомов серебра в других позициях подобный эффект отсутствует. Иными словами, после перегиба изменяется форма эллипсоидов тепловых колебаний Ag^+ в 6(f)-позиции и I^-. Природа этого перехода рассмотрена в [48]. Авторы работы измерили температурную зависимость теплоемкости, которая постепенно возрастает и имеет максимум в области, близкой к температуре перегиба кривой проводимости, и предложили модель, объясняющую наблюдаемый перегиб фазовым переходом «беспорядок — беспорядок».

В кристаллах суперионика $RbAg_4I_5$ устанавливающееся после фазового перехода при 209 К распределение ионов серебра по трем кристаллографическим позициям [49] остается неизменным вплоть до температуры 408 К [39]. Этим обстоятельством, по-видимому, и объясняется более медленное увеличение проводимости $RbAg_4I_5$ с ростом температуры по сравнению с таковым в кристаллах $PyAg_5I_6$ [4, с. 171]. Наблюдаемое различие температурной зависимости заселенности ионов серебра позволяет объяснить гистерезис электропроводности для кристаллов $PyAg_5I_6$ [10, 47] тем, что для установления равновесия между заселенностями в разных кристаллографических позициях при изменении температуры требуется определенное время. В кристаллах $RbAg_4I_5$ температурное воздействие не приводит к перераспределению ионов Ag^+ по кристаллографическим позициям, вследствие чего проводимость следует за изменением температуры достаточно быстро и гистерезис отсутствует.

Таким образом, возникновение суперионного состояния может происходить скачкообразно в результате фазового перехода I рода, что и наблюдается в кристаллах AgI, Ag_3SI, Ag_2S, $RbAg_4I_5$. При этом в суперионной фазе обычно не происходит изменений распределения мобильных ионов (кристаллы β-Ag_2S являются исключением). Возможен и другой вариант, когда переход в суперионное состояние наступает постепенно, как это

наблюдается в кристаллах $PyAg_5I_6$ и Li_3N. Структура Li_3N может быть описана как последовательность Li(1)- и $Li(2)_2N$-слоев, расположенных перпендикулярно оси гексагональности [Li(1), Li(2) означают атомы лития в разных кристаллографических позициях] [50]. Детальное более позднее исследование [51] Li_3N в широком интервале температур (153—923 К) дает основание полагать, что с ростом температуры появляется недозаселенность Li(2)-позиции (~2%) [51]. Шульц и др. показали [17, с. 495], что выше 673 К ионы Li(2) начинают переходить в междоузельные позиции, лежащие внутри слоев $Li(2)_2N$. Ионы Li(1) участия в проводимости не принимают.

Сходные явления были отмечены и в твердых электролитах на основе борацита $Li_4B_7O_{12}Cl$ [40—42]. В системе B_2O_3—Li_2O—LiCl (или LiBr) образуются как кристаллические, так и стеклообразные материалы с высокой проводимостью по ионам Li^+ ($\sigma \approx 10^{-2}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$ при 580 К). Кристаллы $Li_5B_7O_{12,5}Cl$ были подробно исследованы при двух температурах: 296 и 425 К. При 296 К в кубической решетке (Пр. гр. $F23$) ионы Li^+ упорядоченно распределены по двум кристаллографическим позициям 24(g) и 16(e). С ростом температуры (425 К) заметного изменения заселенности позиций не происходит. Однако, как следует из анализа анизотропных тепловых колебаний и распределения электронной плотности, ионы Li^+(1), занимающие позицию 16(e), быстро мигрируют в соседнюю вакантную также 16-кратную позицию. Число ионов лития, находящихся в этой позиции, настолько мало, что методом рентгеноструктурного анализа не регистрируется. Таким образом, междоузельная новая позиция является тем промежуточным трамплином, который позволяет осуществить трехмерный транспорт ионов Li^+(1). Предложенный механизм транспорта ионов Li^+(1) подтверждается ^{7}Li-ЯМР исследованиями [52], в которых показано, что при комнатной температуре только эти ионы являются подвижными. При повышении температуры, однако, приобретают высокую подвижность и ионы Li^+(2), что может приводить к иному механизму проводимости.

4.4. ОКСИДНЫЕ СУПЕРИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ

Большинство оксидных суперионников — это соединения с комплексными анионами, имеющие структуры с трехмерными или двумерными каналами проводимости. Суперионным проводником является, в частности, высокотемпературная фаза Li_2SO_4, устойчивая выше температуры фазового перехода 846 К. При этой температуре моноклинная фаза переходит в кубическую (Пр. гр. $F\bar{4}3m$). Проведено нейтронографическое исследование порошков этой фазы при 908 К [43]. Установлено, что, как и в большинстве других суперионников, подвижные ионы Li^+ статистически распределены по не полностью заселенным позициям: 2 иона по четырехкратной позиции 4(c). Кроме того, вы-

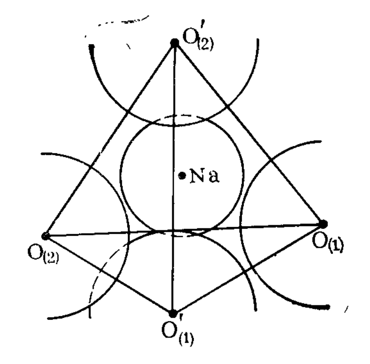


Рис. 4.3. Кислородное «окно» между соседними позициями иона Na^+ в $Na_3Sc_2(PO_4)_3$.

сокопроводящая фаза α-Li_2SO_4 обладает замечательной особенностью: анионы SO_4^{2-} проявляют ориентационное разупорядочение. Упорядоченно расположены только атомы серы, которые и являются упрочняющим элементом кристаллической решетки. Теплота фазового перехода моноклинной структуры в кубическую равна 214 кДж/кг, что много больше значения 40 кДж/кг, типичного для фазовых переходов других сульфатов; в то же время теплота плавления равна лишь 67 кДж/кг. Существование этой фазы в кристаллическом состоянии представляется удивительным.

Недавно описан новый твердый электролит $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ [45, 46]. В соответствии с рентгенографическими данными, а также данными калориметрических измерений и определения электропроводности кристаллы $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ претерпевают два фазовых перехода [46]: первый при 50—60 °С сопровождается скачкообразным увеличением проводимости от $2\cdot10^{-4}$ до $\sim10^{-3}$ $Ом^{-1}см^{-1}$, второй, вблизи 156 °С, характеризуется на графике температурной зависимости электропроводности перегибом, соответствующим уменьшению энергии активации проводимости от $\sim$0,35 до $\sim$0,14 эВ. Результаты структурных исследований показывают, что в области 50—60 °С наблюдается переход моноклинной структуры (Пр. гр. *Bb*) в ромбоэдрическую (Пр. гр. $R\bar{3}c$). Суперионной является ромбоэдрическая фаза. При переходе каркас $[Sc_2(PO_4)_3]^{3-}$ остается практически неизменным, однако наблюдается существенное перераспределение ионов натрия — в моноклинной модификации ионы Na^+ распределены по пяти четырехкратным кристаллографическим позициям, а в ромбоэдрической структуре 18 ионов Na^+ распределены по двум позициям: 6-кратной и 18-кратной, причем последняя заселена не полностью и содержит всего 12 ионов.

Фазовый переход при 156 °С не сопровождается какими-либо структурными изменениями или изменениями заселенности позиции. В то же время он характеризуется значительным тепловым эффектом, превышающим тепловой эффект первого фазового перехода (поглощение тепла соответственно 1050 и 750—850 кДж/моль) [46]. Объяснение эффекту снижения энергии активации проводимости может быть дано на основе концепции, связывающей энергию активации со стерическими затруднениями при движении мобильного иона из одной равновесной позиции в другую, о чем шла речь выше. В ромбоэдрической фазе ионы Na^+ поочередно переходят из 6-кратной позиции в 18-кратную и вновь в 6-кратную, «протискиваясь» при каждом переходе сквозь своеобразное «окно» — четырехугольник, образуемый ионами $O_{(1)}O'_{(1)}O_{(2)}O'_{(2)}$ (рис. 4.3). Наиболее узким местом для прохождения ионов натрия является диагональ $O'_{(1)}O'_{(2)}$, поэтому логично изменения энергии активации проводимости связать с изменением этого расстояния. И действительно, как видно из рис. 4.4, вблизи 150 °С диагональ $O_{(1)}$—$O_{(2)}$ скачкообразно уменьшается, а диагональ $O'_{(1)}$—$O'_{(2)}$ увеличивается.

В связи с твердым электролитом $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ целесообразно рассмотреть поведение большого класса комплексных фосфатов и силикофосфатов. Структура высокотемпературной модификации $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ близка к структуре $Na[Zr_2(PO_4)_3]$. Анионный каркас $[Sc_2(PO_4)_3]^{3-}$ идентичен каркасу $[Zr_2(PO_4)_3]^{1-}$. Ионы натрия расположены в $Na[Zr_2(PO_4)_3]$ в 6-кратной позиции, как и в $Na_3Sc_2(PO_4)_3$. Различие состоит в том, что $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ содержит еще 12 ионов Na^+ в 18-кратной междоузельной позиции, а $Na[Zr_2(PO_4)_3]$ таких ионов Na^+ не имеет. Поэтому проводимость $Na[Zr_2(PO_4)_3]$ очень мала и это соединение не проявляет суперионных свойств. Другие соединения близкого строения могут быть объединены общей формулой $M'_n[M_2''(Si_xP_{3-x}O_{12})]$, где M'=Li, Na или Ag; M''=Sc, Fe, Cr, Zr [53—56]. К этому классу принадлежит так называемый NASICON — суперионный проводник $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ [53, 54], а также комплексные фосфаты $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ и $Na_3Cr_2(PO_4)_3$, которые переходят в суперионное состояние при высоких температурах [55, 56]. Два последних соединения ведут себя при изменении температуры аналогично $Na_3Sc_2(PO_4)_3$, хотя проводимость их существенно ниже. Вблизи 25 °С эти кристаллы существуют в виде моноклинной модификации. При 95 и 140 °С соответственно отмечен их переход в ромбоэдрические фазы. Кроме того, при 145 и 170 °С соответственно наблюдается перегиб на температурной зависимости проводимости (скачок энергии активации), который по аналогии с $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ можно рассматривать как указание на второй фазовый переход [55, 56].

Монокристаллы $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ до сих пор не удалось получить, потому структура этого электролита не исследована [53, 54]. Однако тщательные измерения электропроводности и теплоемкости [57] указывают на наличие фазового перехода в интервале 140—180 °С. Энергия активации проводимости изме-

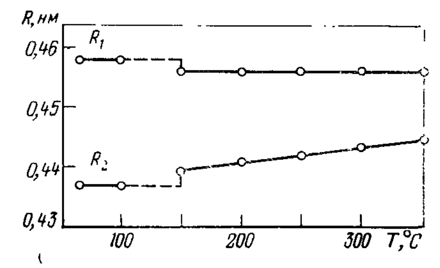


Рис. 4.4. Изменение расстояния $R_1(O_1$—$O_2)$ и $R_2(O_1'$—$O_2')$ в ромбоэдрической структуре $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ с ростом температуры.

няется от 0,355 эВ при 25—140 °C до 0,209 эВ при 180—350 °C. Пик теплоемкости наблюдается в интервале 110—210 °C. Анализ рефлексов дифрактограмм показывает, что высокотемпературная фаза имеет ромбоэдрическую, а низкотемпературная — моноклинную структуру. В отличие от наблюдаемого в кристаллах $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ обе фазы в $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ обладают высокой проводимостью и могут считаться суперионными.

Наконец, следует упомянуть о комплексных фосфатах общей формулы $M_{1-x}A_{2-x}R_x(PO_4)_3$, где M=Li или Na; A=Zr или Hf; R=Ta, Nb или Mg; $0{,}05 \leqslant x \leqslant 0{,}5$ [58]. Исходными членами этого ряда являются $LiZr_2(PO_4)_3$ и $LiHf_2(PO_4)_3$. Отмечено, что все эти фосфаты, за исключением $LiZr_2(PO_4)_3$ и соединений, где R=Mg, при комнатной температуре кристаллизуются в виде высокотемпературной ромбоэдрической модификации. Остальные кристаллы, хотя и рассматриваются в рамках ромбоэдрической симметрии, на самом деле являются более низкосимметричными [57]. Можно полагать, что эти фазы изоструктурны моноклинной модификации $Na_3Sc_2(PO_4)_3$. Некоторые из них проявляют довольно высокую ионную проводимость при 200 °C, что свидетельствует о разупорядочении щелочного металла по двум кристаллографическим позициям. Наличие двух типов ионов Li^+, обнаруженное исследованиями ^{7}Li-ЯМР, подтверждает это предположение [58]. К сожалению, структуры этих фаз и температурная зависимость электропроводности не исследованы [59].

Данные о строении комплексных фосфатов приведены в табл. 4.7, 4.8. Как видно, при увеличении радиуса комплексообразующего катиона M в соединениях $Na_n[M_2(PO_4)_3]$ температура фазового перехода из моноклинной в ромбоэдрическую модификацию снижается, а объем элементарной ячейки и электропроводность возрастают. Характерно, что рассматриваемый переход сопровождается увеличением плотности кристаллов. Вообще говоря, фазовые переходы, сопровождающиеся ростом плотности высокотемпературной фазы, крайне редки. Тем более удивительно, что такие переходы приводят к суперионному состоянию. Аналогичное явление наблюдается и у AgI и $RbAg_4I_5$. По-видимому, оно обусловлено тем, что переход в суперионное состояние приводит к более равномерному распределению мобильных ионов в кристаллической решетке — они как бы «растекаются» по полостям каркасной структуры, что и приводит к некоторому сжатию кристалла.

К трехмерным оксидным суперионным проводникам относятся и кристаллы семейства $Na_5MSi_4O_{12}$, где M=Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb. Их синтез и строение описаны на примере иттриевого производного еще в 1969 г. [60], однако высокая ионная проводимость установлена значительно позже [17, с. 431; 61].

Для соединений этого ряда характерны высокая подвижность ионов Na^+ при умеренных температурах и отсутствие фазовых переходов в интервале температур —170 — +300 °C

Таблица 4.7. Кристаллографические параметры моноклинных модификаций каркасных фосфатов

Фосфат	Радиус M^{3+} или M^{4+}, нм	Моноклинная модификация					Температура I перехода T_1, °C
		a, нм	*b*, нм	*c*, нм	γ, град	*V*, нм³	
$Na_3Cr_2(PO_4)_3$	0,076	1,4959	0,8655	0,8748	124,5	1,399	140
$Na_3Fe_2(PO_4)_3$	0,078—0,083	1,5127	0,8722	0,8793	125,1	1,422	95
$Na_3Sc_2(PO_4)_3$	0,088	1,6077	0,8913	0,9094	127,0	1,555	63
$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$	0,086	1,5586	0,9029	0,9202	123,7	1,617	—
$NaZr_2(PO_4)_3$	0,086	—	—	—	—	—	—
$LiZr_2(PO_4)_3$	0,086	—	—	—	—	—	—
$LiHf_2(PO_4)_3$	0,085	—	—	—	—	—	—
$NaHf_2(PO_4)_3$	0,085	—	—	—	—	—	—

Примечание. В табл. 4.7 и 4.8 параметры элементарной ячейки для первых трех соединений измерены соответственно при 205, 200 и 65 °C, а для остальных при комнатной температуре.

Таблица 4.8. Кристаллографические параметры ромбоэдрических модификаций и электропроводность каркасных фосфатов

Фосфат	Радиус M^{3+} или M^{4+}, нм	Ромбоэдрическая модификация			Температура II перехода, T_2, °C	σ, $Ом^{-1}$ $см^{-1}$
		a, нм	*b*, нм	*V**, нм³		
$Na_3Cr_2(PO_4)_3$	0,076	0,8622	2,172	1,398	170	$7{,}8 \cdot 10^{-3}$ (300 °C)
$Na_3Fe_2(PO_4)_3$	0,078—0,083	0,8733	2,1798	1,439	145	$9{,}8 \cdot 10^{-2}$ (300 °C)
$Na_3Sc_2(PO_4)_3$	0,088	0,8931	2,2326	1,542	183	10^{-1} (300 °C)
$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$	0,086	—	—	—	147	$2 \cdot 10^{-1}$ (300 °C)
$NaZr_2(PO_4)_3$	0,086	0,8807	2,2757	1,528	—	$2{,}6 \cdot 10^{-5}$ (200 °C)
$LiZr_2(PO_4)_3$	0,086	0,8843	2,2286	1,509	—	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$ (200 °C)
$LiHf_2(PO_4)_3$	0,085	0,8812	2,1973	1,477	—	10^{-3} (200 °C)
$NaHf_2(PO_4)_3$	0,085	0,8763	2,2634	1,505	—	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$ (200 °C)

* Объем, приведенный к моноклинной элементарной ячейке.

[44]. Механизм проводимости в кристаллах $Na_5MSi_4O_{12}$ был предметом ряда исследований, в том числе и структурных [62—65]. Окончательное решение было получено на основании данных температурного рентгеноструктурного анализа [44] и исследований строения кристаллов, в которых ионы натрия замещены на ионы серебра [65]. Предполагалось, что в силу разной поляризующей силы ионов натрия и серебра последние должны занять в каналах проводимости несколько иные положения, т. е. характер распределения мобильных ионов должен измениться и тем самым как бы «прочертить» эти каналы проводимости. Суперионики $Na_5MSi_4O_{12}$ построены из 12-членных колец $Si_{12}O_{36}$, набранных в колонны, ориентированные вдоль оси «*c*» кристалла, и из отдельных октаэдров MO_6, сочлененных с тетраэдрами SiO_4 по общим вершинам. Ионы натрия занимают позиции как внутри колец $Si_{12}O_{36}$ ($Na_{(1)}$, $Na_{(2)}$, $Na_{(3)}$), так и между ними ($Na_{(4)}$, $Na_{(5)}$, $Na_{(6)}$), распределяясь по 6 кристаллографическим позициям. В кристаллической структуре имеются два типа непересекающихся каналов: $Na_{(1)}$—$Na_{(3)}$ вдоль оси гексагональности и $Na_{(4)}$—$Na_{(6)}$ примерно вдоль телесной диагонали. Совокупность движения ионов натрия по этим каналам приводит к трехмерной почти изотропной проводимости кристаллов [62—65].

Выше было рассмотрено влияние характера координации мобильных ионов на энергию активации проводимости. Однако при одинаковой координации потенциальный барьер между позициями должен зависеть от природы ионов, образующих жесткую решетку. Это можно было видеть на примере структур типа $Na_3M_2(PO_4)_3$ (см. табл. 4.7 и 4.8), а также $Na_5MSi_4O_{12}$.

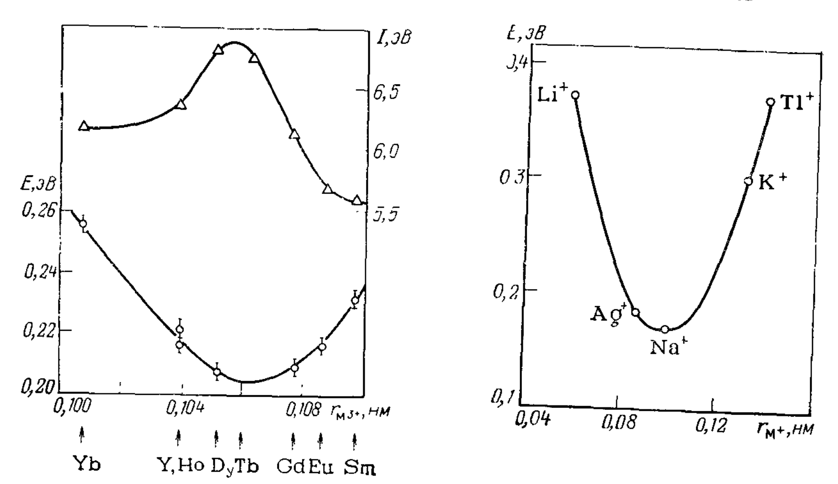


Рис. 4.5. Зависимость энергии активации проводимости *E* в $Na_5MSi_4O_{12}$ и первого потенциала ионизации *I* РЗЭ от радиуса катиона M^{3+}.

Рис 4.6. Зависимость энергии активации проводимости *E* в полиалюминате от радиуса подвижных катионов.

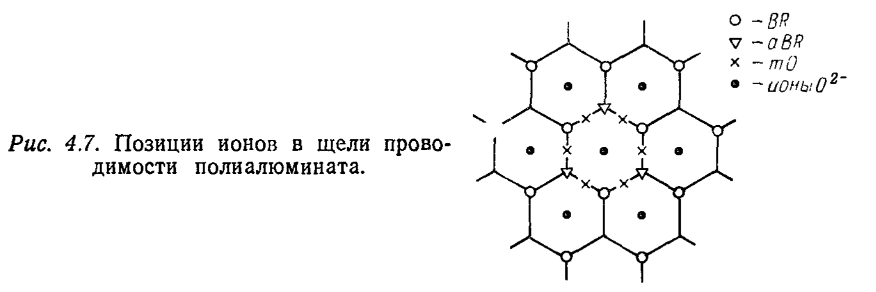


Рис. 4.7. Позиции ионов в щели проводимости полиалюмината.

Из рис. 4.5. видно, что энергия активации является функцией радиуса ионов M^{3+}, играющих роль стабилизатора кристаллической структуры суперионика [44]. На кривой имеется явно выраженный минимум энергии активации, совпадающий с максимумом потенциала ионизации M^{3+}. Чем больше потенциал ионизации, тем более ковалентный характер приобретает анионный остов, тем большей поляризуемостью он должен обладать. Следовательно, проводимость в структурах типа $Na_5MSi_4O_{12}$ зависит от оптимального размера (сечения) канала проводимости и характера взаимодействия ионов натрия с анионным каркасом. Этот график любопытно сравнить с графиком, изображающим зависимость энергии активации проводимости разных ионов в суперионике на основе полиалюмината $(1+x)Na_2O\cdot11Al_2O_3$ с заменой Na^+ на Li^+, Tl^+ и др. (рис. 4.6) [66]. Минимум энтальпии при обычном давлении приходится на ионы Na^+. При высоком давлении происходит смещение кривой в направлении меньшего радиуса, т. е. энтальпия перемещения ионов Li^+ падает, а Tl^+ возрастает [66]. Результаты этих измерений еще раз подтверждают, что размеры ионных радиусов должны соответствовать сечению каналов проводимости. Для ионов, имеющих оптимальные размеры, характерны слабые колебания потенциала вдоль траектории движения между равновесными позициями. Замена в структурах типа $Na_5MSi_4O_{12}$ иона M^{3+}, т. е. изменение его радиуса в рамках одной структуры, очевидно, может приводить к тем же изменениям в кристаллической решетке, что и внешнее давление.

Классическим примером двухмерного суперионного проводника может служить полиалюминат натрия (бета-глинозем) $(1+x)Na_2O\cdot11Al_2O_3$ при $0\leqslant x\leqslant1$. Кристаллы полиалюмината имеют слоистую структуру и построены из кислородалюминиевых блоков, строение которых аналогично строению шпинели $MgAl_2O_4$. В каждом блоке четыре слоя атомов кислорода, образующих плотнейшую кубическую упаковку. В октаэдрических и тетраэдрических пустотах этой упаковки расположены атомы Al. Блоки объединяются в пакеты мостиковыми атомами кислорода. В междублочных щелях располагаются мобильные ионы натрия, которые могут достаточно свободно перемещаться по своеобразной плоской сетке каналов, состоящих из трех

Таблица 4.9. Заселенность трех позиций в полиалюминатах с разными катионами

(n — число ионов в данной позиции; N — общее число ионов в элементарной ячейке)

Катион	BR		aBR		mO		N
	n	n/N	n	n/N	n	n/N	
Na^+	$1,55_5$	62	0	0	$0,97_6$	38	$2,52_{11}$
Ag^+	$1,34_1$	53	0,87	34	$0,34_1$	13	$2,55_3$
K^+	$1,56_1$	60	0,28	11	$0,59_3$	29	$2,59_3$
Tl^+	$1,76_2$	71	0,21	9	$0,51_2$	20	$2,48_6$
NH_4^+	$1,83_5$	73	0,18	6	$0,55_6$	21	$2,56_{13}$

типов кристаллографических позиций, обозначаемых обычно символами *BR*, *aBR* и *mO* [67, с. 253; 17, с. 243] (рис. 4.7). Вероятность заселения этих позиций зависит как от природы подвижного иона, так и от температуры. В табл. 4.9 приведены заселенности позиций для разных катионов [68].

С ростом температуры проводимость увеличивается, и в натриевом полиалюминате постепенно происходит перенос Na^+ в *aBR*-позиции [4, с. 223]:

T, K	80	300	623	873
Заселенность позиции, %				
BR	63	66	59	61
aBR	1	4	5	8
mO	36	30	36	31

Предполагается, что движение ионов Na^+ происходит путем перескока с *BR*-позиции в *aBR*, а затем путем парного скачка из соседних *BR*—*aBR*-позиций, в *mO*—*mO*-позиции [69]. При таком механизме время пребывания Na^+ в *aBR*-позиции должно быть чрезвычайно малым, поскольку заселенность этих позиций, во всяком случае, не выходит за пределы чувствительности рентгенографического метода ее определения. Однако при замене ионов Na^+ на Ag^+ последние обнаруживаются преимущественно в *BR*- и *aBR*-позициях, что в соответствии с изложенной выше концепцией прочерчивания каналов проводимости указывает на участие в переносе ионов Na^+ *aBR*-позиций в качестве промежуточных.

Интересно сопоставить энергии активации проводимости с радиусами подвижных ионов (см. рис. 4.6) [4, с. 223]:

Ион	Li^+	Na^+	Ag^+	K^+	Tl^+	Rb^+
r, нм	0,060	0,095	0,126	0,133	0,144	0,148
E, эВ	0,38	0,16	0,18	0,23	0,36	0,31

О связи этих величин уже говорилось выше, но приведенные данные еще раз свидетельствуют, что канал в анионном каркасе бета-глинозема оптимален для движения ионов Na^+.

Введение добавок ионов Mg^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+} и др., располагающихся в позициях ионов Al^{3+} внутри шпинельных блоков,

существенно повышает проводимость. Это увеличение связано не с изменением потенциальных барьеров (энергия активации проводимости не меняется), а с тем, что концентрация Na^+ в каналах проводимости возрастает, так как появляются дополнительные ионы Na^+, компенсирующие нехватку заряда при замене трехзарядного алюминия на двухзарядный катион добавки.

Двухмерный характер проводимости полиалюминатов ведет к появлению сильного различия в проводимости моно- и поликристаллических образцов. Например, для монокристаллов $(1,1—1,2)Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ $\sigma T = 2,46 \cdot 10^5 \exp(-0,14/kT)$, а для керамических образцов того же состава $\sigma T = 0,51 \cdot 10^5 \exp(-0,15/kT)$.

Характерно, что при этом энергия активации практически не меняется, но примерно в 5 раз снижается предэкспоненциальный множитель в уравнении проводимости, что можно объяснить простым удлинением пути, проходимого ионами между электродами.

Для одномерных проводников — бета-эвкриптита $LiAlSiO_4$ и голландита $K_xTi_{8-x}Al_xO_{16}$ [70, 71] различия между проводимостью моно- и поликристаллических образцов должны быть еще больше. Кроме того, проводимость должна сильно зависеть от макроскопических дефектов — границ зерен, дислокаций, ступенек роста и др., которые могут играть роль глубоких ловушек для подвижных ионов, прерывающих каналы проводимости. К сожалению, пока одномерные проводники изучены экспериментально очень мало.

Изменение проводимости при усложнении состава твердой фазы удобно проследить на примере ортогерманата лития Li_4GeO_4 [67, с. 335]. Он имеет структуру, построенную из тетраэдров GeO_4 и LiO_4, причем ионы Li^+ полностью занимают позиции с тетраэдрической координацией и проводимость ортогерманата составляет от $2,4 \cdot 10^{-8}$ до $1,3 \cdot 10^{-4}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ в интервале 150—400 °C (энергия активации 0,9 эВ). При замещении части ионов Li^+ на двухзарядные ионы Mg^{2+} или Zn^{2+} образуется новое соединение $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$ с проводимостью $5 \cdot 10^{-9}$—$5 \cdot 10^{-2}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ и энергией активации 0,24 эВ при 100—400 °C [18] — это уже типичный суперионик, известный в литературе под названием LISICON. Другой путь получения высокой проводимости на базе ортогерманата лития — замещение Ge^{IV} на P^V путем приготовления твердых растворов Li_4GeO_4—Li_3PO_4. В соединении $Li_{3,8}Ge_{0,8}P_{0,2}O_4$ проводимость достигает 0,002—0,32 $Ом^{-1}см^{-1}$ ($E = 0,41$ эВ) в интервале 100—400 °C [72].

* * *

Таким образом, исследование кристаллохимических характеристик суперионных проводников позволяет получить качест-

венные представления о связи между структурой и проводимостью. В ряде случаев удается установить прямые количественные зависимости. Разумеется, для полного понимания кристаллохимического аспекта суперионной проводимости необходимо дальнейшее развитие экспериментальных исследований, и в первую очередь по детальному изучению структур суперионников в широких интервалах температур и измерению проводимости моно- и поликристаллических материалов.

4.5. ЛИТЕРАТУРА

1 **Укше Е. А., Букун Н. Г.** Твердые электролиты М, Наука, 1977. 175 с
2 Solid Electrolytes/Ed. **Geller S.**, Berlin, Springer, 1977 248 p
3 **Boyce J. B. e. a.** — Phys Rev Lett, 1977, v 38, p 1362—1365
4 Superionic Conductors/Eds Mahan G D, Roth W R New York etc, Plenum Press, 1976 438 p
5 Physics of Superionic Conductors//Ed Salomon M B, Berlin, Springer, 1979 256 p
6 **Френкель Я. И.** Введение в теорию металлов М, ГИФМЛ, 1958 368 с
7 **Гоффман В. Г., Букун Н. Г., Укше Е. А.** — Электрохимия, 1981, т 17, с 1098—1102
8 **Вершинин Н. Н., Букун Н. Г. и др.** — Там же, с 383—387
9 **Михайлова А. М. и др.** — Там же, 1978, т 14, с 482—484
10 **Зекунде А. А., Букун Н. Г., Слайдинь Г. Я.** — Изв АН Латв ССР Сер хим, 1978, № 6, с 677—680
11 **Широков Ю. В. и др.** — Электрохимия, 1972, т 8, с 579—582
12 **Шило В. И., Михайлова А. М. и др.** Там же, 1978, т 14, с 1267—1270
13 **El Gemal M. T., Salem M., Avasthi M. N.** — Phys status solidi (*a*), 1980, v 57, p 499
14 **Укше Е. А., Букун Н. Г., Леонова Л. С.** — Электрохимия, 1979, т 15, с 547—551
15 **Укше Е. А., Леонова Л. С., Ткачева Н. С.** — Там же, 1980, т 16, с 245—249
16 **Леонова Л. С. и др.** — Там же, 1979, т 15, с 1389—1392
17 Fast Ion Transport in Solids/Eds Vashishta e a, New York etc, North Holland, 1979 744 p
18 **Hong H Y. P.** — Mater Res Bull, 1978, v 13, p 117—124
19 **Delmas C. e. a** — Ibid, 1979, v 14, p 329—335
20 **Tubandt C, Lorenz E.** — Z physik. Chem, 1914, Bd 87, S 513—521
21 **Strock Z. W.** — Ibid, 1934, Bd 25, S 441—452
22 **Hoshino S.** — J Phys Soc Japan, 1957, v 12, p 315—326
23 **Buhrer W., Halg W.** — Helv Phys. Acta, 1974, v 47, p 27—29
24 **Hoshino S., Sakuma T., Fujii S.** — Solid State Commun, 1977, v 22, p 763—767
25 **Susuki M, Okazaki H.** — Phys. status solidi (a), 1977, v 42, p 133—140
26 **Wright A. F., Fender B. E. F.** — J. Phys C, Solid State Phys, 1977, v 10, p 2261—2267
27 **Cava R. J., Reidinger F., Wuench B. J.** — Solid State Commun, 1977, v 24, p 411—416
28 **Cooper M., Sakata M.** — Acta Cryst A, 1979, v 35, p 989—993
29 **Tsuchiya Y., Tamaki S., Waseda Y.** — J Phys C, Solid State, 1979, v 12, p 5361—5369
30 **Andreasson D., Behn A., Sjoblom C. A.** — Z Naturforsch (a), 1971, v 26, p 329—330
31 **Nolting J.** — Z physik Chem, (BRD), 1962, Bd 32, S 154—167
32 **Cava R. J., Reidinger F., Wuench B. S.** — J Solid State Chem, 1980, v 31, p 69—80
33 **Schmalzried H.** — Progr Solid State Chem, 1980, v 13, p 119—157
34 **Heyne L.** — In Fast Ion Transport in Solids/Ed Van Gool W, Amsterdam etc, North-Holland, 1973, p 122—139
35 **Bauer R. S, Huberman B. A.** — Phys Rev B, Solid State, 1976, v 13, p 3344—3349
36 **Perenthaler E., Schulz H., Beyeler H.** — Acta Cryst B, 1981, v 37, p 1077—1083, Solid State Ionics, 1981, v 24, p 43—46
37 **Geller S.** — Accounts Chem. Res., 1978, v 11, p 87—94
38 **Geller S., Owens B.** — J Phys a Chem Solids, 1972, v 33, p 1241—1250
39 **Атовмян Л. О., Ткачев В. В. и др.** — Ж структ химии, 1979, т 20, с 940—942
40 **Reau J. M., Portier J., Levasseur A. e. a.** — Mater Res Bull, 1978, v 13, p 1415—1423
41 **Villeneuve G. V., Echegut P., Reau J. M. e. a.** — J Solid State Chem, 1979, v 30, p 275—282
42 **Vlasse M., Levasseur A., Hagenmuller P.** — Solid State Ionics, 1981, v 2, p 33—45
43 **Nilsson Z., Thomas J., Tofield B.** — J Phys C, Solid State Phys, 1980, v 13, p 6441—6451
44 **Атовмян Л. О., Филипенко О. С. и др.** — ДАН СССР, 1982, т 261, с 874—877
45 **Ефремов В. А., Калинин В. Б.** — Кристаллография, 1978, т. 23, с 703—707
46 **Атовмян Л. О., Букун Н. Г. и др.** — Электрохимия, 1983, т 19, с 650—655
47 **Зекунде А. А., Букун Н. Г.** — Там же, 1980, т 16, с 114—117
48 **Hibma T.** — Phys. Rev B, Condensed Matter, 1977, v 15, p 5797—5803
49 **Geller S.** — Science, 1967, v 158, p 310—314
50 **Rabenau A., Schulz H.** — J Less-Comm Metalls, 1976, v 35, p 155—164
51 **Schulz H., Thiemann K. N.** — Acta Cryst A, 1979, v 35, p 309—315
52 **Villenouve G. V., Echegut P., Reau J. M. e. a.** — J Solid State Chem, 1979, v 30, p 275—282
53 **Hong H. Y. P.** — Mater Res Bull, 1976, v 11, p 173—182
54 **Goodenough J. B., Hong H. Y. P., Kafalas J. A.** — Ibid 1976, v 11, p 203—220
55. **Pintard-Screple M., d'Yvoire F., Remy F.** — Comp Rend Acad Sci, 1978, v 286, C, p 381
56 **d'Yvoire F., Pintard-Screple M., Bretoy E.** — Compt rend Acad Sci, 1980, v 280, C, p 185—189
57 **Alpen U. von, Bell M. F., Wichelhous W.** — Mater Res Bull, 1979, v 14, p 1317—1322
58 **Taylor B. E., English A. D., Berzins T.** — Ibid, 1977, v 12, p 171—182
59 **Hagman Z. O., Kierkegoard P.** — Acta Chem Scand, 1968, v 22, p 1822
60 **Максимов Б. А., Литвин Б. Н., Илюхин В. В. и др.** Кристаллография, 1969, т 14, с 498—501
61 **Shannon R. D., Taylor B E., Gier T. E. e. a.** — Inorgan Chem, 1978, v 17, p 958—964
62 **Beyeler H. U., Schannon R. D., Chen H. Y.** — Solid State Ionics, 1981, v 3—4, p 223—226
63 **Beyeler H. U., Hibma T.** — Solid State Comm, 1978, v 27, p 641—644
64 **Максимов Б. А., Белов Н. В.** — ДАН СССР, 1981, т 261, с 623—627
65 **Атовмян Л. О., Филипенко О. С., Бакаев В. А. и др.** Там же, 1982, т 262, с 638—641
66 **Schulz G.** — In Supplement to the Collected Lectures Notes, Intern. School of Crystallography/Dir Anthier A, Kaldis E, Tropany (Italy), 1980
67 Solid Electrolytes/Eds Hagenmuller P, Van Gool W, New York etc, Academic Press, 1978 549 p
68 **Boilot J. P., Collin G., Comes R. e. a** — J de Physique, 1978, v 39, Colloq № 2, p 201 209
69 **Wolf D.** — J Phys a Chem Solids, 1979, v 40, p 757—773
70 **Alpen U. von e. a.** — Electrochim Acta 1977, v 22, p 805—814
71 **Jonscher A. K., Deori K. L., Rea J M. e. a.** — J Mater Sci, 1979, v 14, p 1308—1320
72 **Бакаев В. А., Леонова Л. С.** Электрохимия, 1982, т 18, с 743—746

SOLID ELECTROLYTES. CRYSTALLOCHEMICAL ASPECT OF SUPERIONIC CONDUCTORS

L. O. Atovmyan and E. A. Ukshe

Summary

The phenomenon of fast ion transport in solids (superionic conductivity) is observed both in dielectric materials (ionic crystals) and in semiconductors. Most superionic conductors have been obtained on the basis of compounds of silver, copper and alkali metals. There are a number of simple compounds (AgI, CuI, Li_3N) known to have superionic conductivity. But more frequently fast ion transport is displayed in complex crystal structures which have mobile univalent cations (Ag^+, Cu^+, Li^+ et al.) and negatively charged fragments of crystal lattice (e. g. $[RbI_5]^{4-}$, $[GdSi_4O_{12}]^{5-}$, $[Sc_2(PO_4)_3]^{3-}$ and others).

The transport of mobile ions occurs along the channels which are built of a large number of the sites with nearly equal energy. These channels are the constituent parts of the superionic structures. The activation energy of superionic conductivity in such systems is determined by the most narrow sections of the transport channels (the «bottlenecks»).

УДК 541(121/123+8)

5. НОВЫЕ МЕТОДЫ В ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

А. Н. Пряхин

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет

До последнего времени было принято считать, что формально-теоретические методы исследования химических равновесий достаточно точно разработаны. Однако действительное положение дел оказалось более сложным. Существующие методы исследования химических равновесий основаны на возможности выразить различные свойства системы в целом в виде функций, зависящих от индивидуальных свойств химических соединений, присутствующих в системе. Во многих случаях это приближение оказывается достаточно точным и такие задачи решаются либо методами теории идеальных систем, либо с использованием метода активностей. Вместе с тем существуют области химических равновесий, для которых такое приближение является недостаточно точным или совсем неправильным. Речь идет о системах со слабыми межмолекулярными связями с энергиями порядка kT, о системах вблизи «критических» значений параметров растворителя или о неидеальных системах. В подобных случаях традиционные методы исследования химических равновесий приводят к неадекватным результатам, ярким примером которых может служить описание свойств аргона или паров воды (систем со слабыми межмолекулярными связями) с формально отрицательными значениями констант равновесия образования димерных молекул аргона и воды соответственно. Для таких систем неприменимо традиционное описание. Рассмотрению этих проблем и посвящен настоящий обзор.

Разработка новых методов расчета химических равновесий представляет определенный интерес и для решения задач, относящихся к области классических химических равновесий, так как указывает на ряд нетривиальных закономерностей и соотношений.

Наиболее общим теоретическим методом описания макроскопических свойств систем является метод ансамблей Гиббса. Этот метод может быть применен для описания свойств систем либо с привлечением констант химических равновесий, либо без использования указанных констант путем анализа свойств систем в целом. Для описания свойств химических систем в целом

разработан метод независимых частиц. Комбинация метода ансамблей Гиббса с методом независимых частиц позволяет описывать те области химических равновесий, где традиционные подходы приводят к неадекватным результатам.

С помощью метода независимых частиц записывается система уравнений, допускающая практические решения с учетом специфических особенностей, возникающих при анализе химических равновесий. Способы выбора независимых частиц являются индивидуальными в каждом конкретном случае. Определив независимые частицы системы, можно на основании метода ансамблей найти уравнения для описания свойств системы в целом, в простейшем случае — реакций ассоциации (типа $iX \rightleftarrows X_i$). При описании более сложных химических равновесий эта методика усложняется.

Итак, метод независимых частиц дает возможность записать систему уравнений. Однако решение этой системы в большинстве случаев из-за математических трудностей практически неосуществимо. Поэтому используют приближенный метод математического описания — метод обобщенных разложений, позволяющий преобразовывать точные уравнения метода независимых частиц к приближенной системе уравнений, содержащей достаточно малое число параметров, определяемых теоретически или экспериментально.

При исследовании свойств растворов удается сократить число определяемых из опыта или теории параметров в результате установления взаимосвязей между различными свойствами или одними и теми же свойствами, измеряемыми в разных условиях. При этом появляется возможность выяснить влияние термодинамических параметров системы на нетермодинамические свойства (оптическую плотность и др.).

В методе обобщенных разложений разработаны преобразования уравнений с использованием в качестве параметров традиционно трактуемых констант химических равновесий, удельных свойств химических соединений и параметров, характеризующих отклонение системы от идеальности. Полученные уравнения пригодны для определения характеристик химических равновесий, протекающих в неидеальных системах, из экспериментальных данных. В традиционных методах вопрос о формально-теоретических уравнениях, пригодных для решения обратных задач определения констант химических равновесий в неидеальных системах не решен.

На основании проведенного анализа с использованием метода независимых частиц было установлено, что константы химических равновесий в растворах удается строго определить традиционными методами из экспериментальных данных, относящихся к зависимости измеряемых свойств от концентраций отдельных компонентов системы, только в том случае, когда эксперименты проводятся при постоянном химическом потенциале растворителя. В противном случае они могут принимать

отрицательные значения для веществ не только со слабыми, но и с сильными химическими взаимодействиями.

Однако такое определение характеристик химических равновесий в растворах из экспериментальных данных в большинстве случаев затруднительно, а во многих случаях и практически неосуществимо из-за невозможности провести опыты при постоянстве химического потенциала растворителя. В связи с этим в методе независимых частиц разработаны способы определения этих величин из более доступных экспериментальных данных, например, из данных, относящихся к постоянному давлению или постоянному объему системы. Это осуществляется путем пересчета констант, определенных традиционными методами, на «истинные». При таких пересчетах наибольшее расхождение между экспериментально определенными и «истинными» константами наблюдается для растворов, у которых давление, объем и температура близки к «критическим» значениям указанных параметров для чистого растворителя.

В настоящем обзоре изложены основные положения методов независимых частиц и обобщенных разложений и способы их применения для решения различных задач, представляющих интерес для химии и смежных с ней дисциплин.

СОДЕРЖАНИЕ

5.1. ТРАДИЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ И ИХ НЕДОСТАТКИ

В настоящее время при решении прямых и обратных задач химических равновесий традиционными методами используют систему уравнений, включающую уравнения материального баланса, закон действующих масс и уравнения, связывающие фи-

зико-химические свойства системы с равновесными концентрациями химических соединений. Например, при описании зависимости некоторого свойства D от общей концентрации ρ молекул X в системе, в которой протекает реакция димеризации

$$2X \rightleftharpoons X_2 \quad (1)$$

в условиях идеальности используют систему уравнений

$$D = \varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 \quad (2)$$

$$\rho = n/V = c_1 + 2c_2 \quad (3)$$

$$c_2 = K c_1^2 \quad (4)$$

где n — число молей молекул X; c_1, c_2 — равновесные концентрации молекул X и X_2; ε_1, ε_2 — удельные свойства, характеризующие «вклады» обоих типов частиц в интересующее нас свойство D; K — константа равновесия реакции (1).

Систему уравнений (2)—(4) можно использовать для решения прямых и обратных задач. Для расчета или теоретической интерпретации K используют известное соотношение

$$kT \ln K = 2\mu^\circ_{1T} - \mu^\circ_{2T} \quad (5)$$

где μ°_{1T} и μ°_{2T} — стандартные химические потенциалы молекул X и X_2.

Для неидеальных систем вместо соотношения (4) обычно используют метод активностей. Тогда

$$c_2\gamma_2 = K c_1^2 \gamma_1^2 \quad (6)$$

где γ_1 и γ_2 — коэффициенты активности молекул X и X_2.

Детальный разбор традиционных методов анализа химических равновесий проведен в [1—9]. Экспериментальные и математические методы исследования химических равновесий освещены в [1—5]. Применение традиционных методов для исследований биохимических равновесий рассмотрено в [10—13].

В качестве свойства D могут быть выбраны любые свойства, зависящие от молекулярного состава системы: оптическая плотность при данной длине волны, давление, осмотическое давление раствора, диэлектрическая поляризация, магнитная восприимчивость и др.

Уравнения типа (2), выражающие зависимость интересующего нас свойства D от концентраций химических веществ системы, в большинстве случаев являются эмпирическими соотношениями, которые отражают аддитивность общего свойства системы.

Аппарат статистической физики при исследовании химических равновесий традиционными методами используют главным образом для расчетов термодинамических функций химических соединений, с помощью которых затем вычисляют константы равновесия и коэффициенты активности. Эти методы изложены в [14—16].

В работах [17—18] показано, что применение традиционных методов во многих случаях приводит к неадекватным результатам. Так, постоянная K не всегда является константой химического равновесия, а ε_1, ε_2 не всегда играют роль удельных свойств, характеризующих вклад молекул X и X_2 в свойство D, в обычном понимании этих терминов.

Для примера можно указать на систему из реальных газов со слабыми межмолекулярными взаимодействиями, когда K принимает отрицательные значения. Отрицательные значения K являются главным недостатком расчета по уравнениям состояния реальных газов, полученных с помощью традиционных методов описания химических равновесий. Эта проблема подробно рассмотрена в монографии [16]. Так, для водяного пара константа K отрицательна при температурах $T > 2000$ К [14]. На этом основании исследование равновесия реакций ассоциации воды традиционными методами можно проводить только при температурах, значительно меньших 2000 К.

Для растворов константа K может не играть роли константы равновесия и в случае веществ с сильными (порядка kT) химическими взаимодействиями. Одной из причин этого является различие в энергиях взаимодействия молекул X и X_2 с молекулами растворителя. Если молекулы X взаимодействуют с растворителем значительно сильнее, чем молекулы X_2, то константа K принимает отрицательные значения. Об этом свидетельствуют данные для растворов высокомолекулярных соединений в разных растворителях, измеренные по осмотическому давлению; они обсуждены в [13].

Приведем еще один пример неадекватного описания химических равновесий традиционными методами. Пусть химическое равновесие димеризации в одном случае исследовано при постоянном давлении, а в другом — при постоянном химическом потенциале растворителя и по зависимости величины D от ρ с использованием уравнений (2)—(4) определены соответственно константы K_P и K_μ. Тогда, если концентрация ρ в обоих случаях выражается в одних и тех же единицах, то из уравнения (5) вытекает, что $K_P = K_\mu$, так как стандартные химические потенциалы μ_{10} и μ_{20} здесь одинаковы. В то же время из соотношения (33) (см. разд. 5.3.3) видно, что $K_P \neq K_\mu$. О неравенстве K_P и K_μ свидетельствует и теоретическое исследование идеального газового раствора, в котором присутствуют молекулы X, X_2, Y, Y_2 и XY (см. разд. 5.4.4). Считая молекулы X растворенным веществом, а Y — растворителем, по зависимости свойства D от концентрации ρ молекул X с использованием уравнений (2)—(4) при постоянном давлении можно найти константу K_P, а при постоянном химическом потенциале молекул Y вычислить константу K_μ. При этом если молекулы X и Y отличаются изотопным составом, то имеем $(K_\mu - K_P)/K_\mu \approx 3/8$. Этот пример показывает, что в качестве «истинной» константы химического равновесия можно использовать константу K_μ, но не

K_P [18]. Для любых растворов «истинная» константа равновесия $K_{ист}$ и определяемая из опыта K связаны соотношением

$$K_{ист} = K + \varphi$$

где K определяют из данных зависимости D от ρ с использованием традиционных уравнений, а φ рассчитывают с использованием метода обобщенных разложений.

Как показал строгий анализ (см. разд. 5.4.4), в некоторых случаях для всех растворов φ стремится к бесконечности. Это будет иметь место, когда (P, V, T) раствора приближаются к значениям «критических» параметров чистого растворителя. В последнем случае расхождения результатов расчетов на основании новых и традиционных методов описания химических равновесий будут максимальными.

В неидеальных системах возникают дополнительные трудности. Одна из них заключается в следующем. Уравнение (4) для неидеальных систем в традиционных методах заменяют уравнением (6) с использованием коэффициентов активности. Но остается неясным, как поступать с уравнением (2). Анализ показал, что для определения констант K, ε_1, ε_2 из данных по зависимости D от ρ в неидеальных системах или при теоретическом расчете указанной зависимости вместо уравнений (2)—(6) необходимо использовать два других. В них должны входить константы K, ε_1, ε_2 и величины, характеризующие вклад в свойство D групп из i молекул X, и параметры, определяемые энергиями взаимодействия указанных групп. Эти методы позволяют составить теоретически обоснованную систему уравнений, пригодную для определения констант химических равновесий, удельных свойств химических соединений и параметров, характеризующих неидеальность, на основании свойств систем в неидеальных системах. При решении обратных задач учет неидеальности может вносить существенные поправки в определяемые эмпирические значения констант равновесия и удельных свойств молекул. Это возникает тогда, когда вклад в изучаемое свойство D групп из i ($i \geqslant 3$) взаимодействующих частиц по величине сравним (или больше) с вкладом в это же свойство молекул X и X_2.

Эти примеры показывают, что реально существуют системы, для которых исследование химических равновесий необходимо проводить новыми методами.

5.2. МЕТОД НЕЗАВИСИМЫХ ЧАСТИЦ

Указанные недостатки традиционных методов исследования химических равновесий устраняются при использовании метода независимых частиц, предложенного в [17, 18].

В работе [18] путем обобщения метода ансамблей Гиббса получены уравнения, позволяющие описывать равновесные свойства систем в целом (без учета строения отдельных частиц —

атомов, молекул). Эти уравнения можно использовать для описания зависимости давления системы от плотности m/V (где m и V — масса и объем всей системы) и температуры, для описания свойств систем, находящихся в электрическом, магнитном и других полях. Основным недостатком указанных уравнений является невозможность решения на их основе большинства задач химической термодинамики, когда необходимо использовать данные об атомах, молекулах и других частицах в системе. Эти недостатки удается преодолеть, если воспользоваться методом независимых частиц. Создание такого метода позволяет устранить многие недостатки традиционных способов исследования химических равновесий.

В отличие от традиционного подхода, когда практически все существующие частицы в системе рассматриваются как равноправные, в методе независимых частиц вводится понятие независимых частиц. Например, для реакции

$$i_1 X^{(1)} + \ldots + i_k X^{(k)} \rightleftarrows [X_{i_1}{}^{(1)} \ldots X^{(k)}{}_{i_k}] \quad (i_1, \ldots, i_k = 0, 1, 2, \ldots) \qquad (7)$$

к независимым частицам относят только исходные химические соединения $X^{(1)},\ldots,X^{(k)}$.

На первый взгляд может показаться, что все равновесные свойства можно описывать, используя только аппарат равновесной статистической физики. Однако это не совсем так. Дело в том, что для записи уравнений статистической физики нужно заранее выбрать частицы системы, относительно которых записываются эти уравнения, причем критерии выбора таких частиц в самой статистической физике не рассматриваются. Пусть, например, в системе существуют молекулы XY, состоящие, в свою очередь, из атомов или молекул X и Y. Тогда, если для построения ансамблей Гиббса взять соединение XY, то уравнения, описывающие ансамбль, окажутся совсем иными, чем в случае, когда для построения ансамбля взяты X и Y. Кроме того, без дополнительных исследований не всегда ясно, к какому квазиравновесному состоянию следует применять уравнения равновесной статистической физики. Решение указанных задач удается осуществить, если воспользоваться методом независимых частиц [18].

Для выбора независимых частиц можно использовать два различных подхода, в зависимости от того, какие типы химических реакций протекают в системе. В первом способе в качестве независимых частиц выбирают такие химические соединения, в квазиравновесные свойства которых существенный вклад вносят только взаимодействия этих соединений друг с другом, а диссоциацией этих частиц можно пренебречь. Тогда можно воспользоваться методом ансамблей Гиббса.

Состояние системы, включающей k независимых частиц, описывает [17—19] следующая система уравнений:

$$D = \frac{\Sigma D_{|i|} x^{|i|}}{\Sigma Q_{|i|} x^{|i|}} \tag{8}$$

$$Q_\delta = \Sigma Q_{|i|} x^{|i|} \tag{9}$$

где D — наблюдаемое свойство, характеризуемое квантово-механическим оператором, $\hat{D}$; Q_δ— большая статистическая сумма; $D_{|i|}$ и $Q_{|i|}$ — квантово-статистическое среднее свойство и квантовая каноническая статистическая сумма системы, состоящей из i_1 частиц $X^{(1)}, \ldots, i_k$ частиц $X^{(k)}$; x_i — параметры большой статистической суммы $x^{|i|} \equiv x_1^{i_1} x_2^{i_2} \ldots x_k^{i_k}$.

Параметры x_i связаны с химическими потенциалами μ_i независимых частиц $X^{|i|}$ соотношениями

$$x_i = \exp(\mu_i / kT) \tag{10}$$

Остальные термодинамические параметры системы можно определить из уравнений (8) и (9) по обычным правилам статистической физики, изложенным, например, в [15, 20—22].

Для сокращения записей здесь и в дальнейшем примем следующие обозначения:

$$D_{|i|} = D_{i_1, \ldots, i_k}$$

$$Q_{|i|} = Q_{i_1, \ldots, i_k}; \qquad D_{|ij|} = D_{i_1, \ldots, i_l; j_1, \ldots, j_m}$$

$$\frac{\partial^{|i|} D}{\partial x^{|i|}} = \frac{\partial^{i_1 + \ldots + i_k} D}{\partial x_1^{i_1} \cdots \partial x_k^{i_k}}; \qquad \frac{b_{|i|}}{b_1^{|i|}} = \frac{b_{i_1, \ldots, i_k}}{b^{i_1}_{10\ldots0} \cdots b^{i_k}_{0\ldots01}}$$

$$|i|! = i_1! \ldots i_k!; \qquad X_{|i|} \equiv [X_{i_1}, \ldots, X_{i_k}]$$

$$\varepsilon_{|i|} = \frac{d_{|i|}}{b_{|i|}}; \quad K_{|i|} = \frac{b_{|i|}}{b_1^{|i|}}; \quad \varepsilon_{|iF|} = \frac{d_{|iF|}}{b_{|iF|}}; \quad K_{|iF|} = \frac{b_{|iF|}}{b_{1F}^{|i|}}$$

Уравнения (8) и (9) описывают такие системы, в которых квазиравновесное состояние устанавливается за счет взаимодействий частиц $X^{(1)}, \ldots, X^{(k)}$ друг с другом, когда в каждом ансамбле может находиться только целое число молекул $X^{(1)}, \ldots, X^{(k)}$. Этим типом химических реакций является, например, ассоциация молекул $X^{(1)}, \ldots, X^{(k)}$. Часто квазиравновесные состояния системы устанавливаются в результате протекания и более сложных процессов, например при химических превращениях вида

$$i_1 X^1 + \ldots + i_k X^{(k)} \rightleftharpoons j_1 Y^{(1)} + \ldots + j_m Y^{(m)} \tag{11}$$

В подобных случаях используют второй способ выбора независимых частиц [18]. Для вывода основных уравнений применяют модифицированный метод ансамблей Гиббса. Система уравнений, описывающая рассматриваемые равновесия, может иметь такой же вид, как и система уравнений (8) и (9), но с другими константами $Q_{|i|}$ и $D_{|i|}$ и с другими индексами суммирования $|i|$. В формально-статистических формулах для $Q_{|i|}$ и $D_{|i|}$ следует принимать во внимание только те взаимодействия, за счет которых установилось квазиравновесное состояние системы.

Введение суммирования в (8) и (9) с применением нецелочисловых элементов $i_1, \ldots, i_k$ индекса $|i|$ позволяет учитывать образование молекул $Y^{(1)}, \ldots, Y^{(m)}$ из $X^{(1)}, \ldots, X^{(k)}$.

Сказанное можно использовать для другого определения понятия независимых частиц. Химические соединения $X^{(1)}, \ldots, X^{(k)}$ относятся к независимым частицам для такого квазиравновесного состояния системы, которое можно с достаточной точностью описывать уравнениями (8) и (9). Подобный формальный подход особенно полезен при рассмотрении обратных задач химической термодинамики.

В дальнейшем будем рассматривать систему уравнений (8) и (9), в которых суммирование ведется по всем целочисловым элементам $i_1, \ldots, i_k$ индекса $|i|$.

5.3. МЕТОД ОБОБЩЕННЫХ РАЗЛОЖЕНИЙ

Задача описания свойств системы с помощью метода независимых частиц сводится к вычислению величин D и Q_δ по уравнениям (8) и (9). Однако провести расчеты *ab initio* практически невозможно. Кроме того, уравнения (8) и (9) без дополнительных преобразований нельзя реально использовать для решения обратных задач. Поэтому возникла необходимость в разработке методов, позволяющих практически применять уравнения (8) и (9) для решения прямых и обратных задач химической термодинамики. Такие задачи ставит перед собой метод обобщенных разложений [17, 18]. Он позволяет решать многие задачи химии без привлечения понятия константы химического равновесия. Такое описание более адекватно и практически более удобно при определении энергий межмолекулярных взаимодействий, при рассмотрении свойств систем в целом, для изучения и расчета распределения независимых частиц между фазами и при исследовании некоторых других задач.

При решении прямых и обратных задач химических равновесий в методе обобщенных разложений применяются два основных способа — полное и сокращенное описание свойств систем.

5.3.1. ПОЛНОЕ И СОКРАЩЕННОЕ ОПИСАНИЕ СИСТЕМ

В дальнейшем будем рассматривать только изотермические процессы, т. е. примем $T = \text{const}$. Тогда уравнения (8) и (9) целесообразно преобразовывать следующим образом:

$$D = \Sigma d_{|i|} x^{|i|} \tag{12}$$

$$\rho_j = \Sigma i_j b_{|i|} x^{|i|} \quad (j = 1, \ldots, k) \tag{13}$$

$$P = kT \Sigma b_{|i|} x^{|i|} \tag{14}$$

где $\rho_j = n_j / V$ — общая концентрация частиц $X^{(j)}$; n_j — общее число молей этого химического соединения.

Уравнения (12)—(14) являются основными уравнениями метода обобщенных разложений при полном описании свойств. В этом случае решение прямых и обратных задач химических равновесий осуществляется с использованием данных о зависимости свойства D от всех концентраций $\rho_1,...,\rho_k$ независимых частиц системы.

Если система состоит из k независимых частиц $X^{(1)},...,X^{(k)}$ и m независимых частиц $Y^{(1)},...,Y^{(m)}$, для описания свойств используется система уравнений

$$D = \Sigma d_{|ij|} x^{|i|} y^{|j|} \quad (15)$$

$$\rho_s = \Sigma i_s b_{|ij|} x^{|i|} y^{|j|} \quad (s = 1, \ldots, k) \quad (16)$$

$$\rho_l' = \Sigma j_l b_{|ij|} x^{|i|} x^{|j|} \quad (l = 1, \ldots, m) \quad (17)$$

$$P = kT \Sigma b_{|ij|} x^{|i|} y^{|j|} \quad (18)$$

где $d_{|ij|} = d_{i_1, \ldots, i_k, j_1, \ldots, j_m}$; x и y — векторы параметров большой статистической суммы; $\rho_1, ..., \rho_k$ и $\rho'_1, ..., \rho'_m$ — концентрации веществ $X^{(1)}, ..., X^{(k)}$ и $Y^{(1)}, \ldots, Y^{(m)}$ соответственно

Полное описание систем, однако, не всегда осуществимо из-за математических трудностей. Например, при решении обратных задач для процессов, протекающих в растворах, при полном описании возникает необходимость использовать многопараметрические уравнения, решение которых практически неосуществимо. Поэтому на практике приходится пользоваться методом сокращенного описания. Для решения многих задач химических равновесий его информация оказывается вполне достаточной.

При решении прямых и обратных задач методом сокращенного описания используется зависимость D не от всех концентраций $\rho_1,...,\rho_k$, $\rho'_1,...,\rho'_m$ веществ $X^{(1)},...,X^{(k)}$, $Y^{(1)},...,Y^{(m)}$, а только от концентраций $\rho_1,...,\rho_k$.

Из уравнений (15)—(18) следует, что при сокращенном описании необходимо поддерживать постоянными не менее m независимых функций от параметров систем. В общем случае эти условия постоянства можно записать в виде функционального уравнения

$$\vec{F}(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}) = 0 \quad (19)$$

где $\vec{F}$ — оператор или вектор-функция.

Вектор $\vec{z}$ характеризует термодинамические параметры внешних систем. Этот вектор необходимо вводить при сокращенном описании, в тех случаях, когда, например, исследуемая система отделена от другой (внешней) системы подвижным поршнем.

Примерами сокращенного описания служат исследования растворов при постоянных давлении и объеме. Именно таким способом в настоящее время исследуют большинство химических равновесий в растворах.

Методы сокращенного описания во многих случаях полезно применять в качестве первого этапа исследования. Данные, полученные при сокращенном описании, в дальнейшем могут быть использованы для проведения полного расчета.

Для практических расчетов уравнения (15)—(19) целесообразно преобразовать к виду, приведенному в работах [18, 19]:

$$D_F = \Sigma d_{|iF|} x^{|i|} \quad (20)$$

$$\rho_s = \Sigma i_s b_{|iF|} x^{|i|} \quad (s = 1, \ldots, k) \quad (21)$$

Индекс F означает, что исследуемое свойство D рассчитывается при условии (19), и тогда константы $d_{|iF|}$ и $b_{|iF|}$ являются характеристиками системы при $\vec{F} = 0$. Уравнения (20) и (21) получены при использовании функционального разложения в ряд Тейлора

$$D_F = \Sigma \frac{1}{|i|!} \left. \frac{\partial^{|i|} D(x = 0)}{\partial x^{|i|}} \right|_{F=0} x^{|i|}$$

Это разложение позволяет найти константы $d_{|iF|}$. В свою очередь константы $b_{|iF|}$ равны

$$b_{|iF|} = \frac{1}{|i|!} \frac{1}{i_1} \left. \frac{\partial^{|i|} \rho_1 (x = 0)}{\partial x^{|i|}} \right|_{F=0}$$

В качестве примера рассмотрим вычисление d_{1P} для двухкомпонентного раствора при постоянном давлении. В этом случае уравнения (15), (18) и (19) примут вид

$$D = \Sigma d_{ij} x^i y^j \quad (22)$$

$$P = kT \Sigma b_{ij} x^i y^j - kT \Sigma b_{0j} y_0^j = P_0 \quad (23)$$

где y_0 — параметр большой статистической суммы для чистого растворителя при $P = P_0$.

Дифференцируя (22), получаем

$$\partial D/\partial x = (\Sigma i d_{ij} x^{i-1} y^j + \Sigma j d_{ij} x^i y^{j-1}) \, \partial y/\partial x$$

Производную $\partial y/\partial x$ находим из уравнения (23)

$$\partial P/\partial x = 0 = (\Sigma i b_{ij} x^{i-1} y^j + \Sigma j b_{ij} x^i y^{j-1}) \, \partial y/\partial x$$

Отсюда имеем

$$d_{1P} = \left. \frac{\partial D(x = 0)}{\partial x} \right|_P = \Sigma d_{1j} y_0^j - \frac{\Sigma j d_{0j} y_0^j \Sigma b_{1j} y_0^j}{\Sigma j b_{0j} y_0^j} \quad (24)$$

Аналогичным образом находят константы d_{iP} и b_{iP}. Константы b_{iP} равны [19]:

$$b_{1P} = \Sigma b_{1j} y_0^j; \qquad b_{2P} = \Sigma b_{2j} y_0^j - \frac{1}{2} \frac{\Sigma j b_{1j} y_0^j \Sigma b_{1j} y_0^j}{\Sigma j b_{0j} y_0^j} \ldots \quad (25)$$

Константы, входящие в уравнения типа (20) и (21) и необходимые для описания зависимости D_μ от ρ_1 при постоянном химическом потенциале растворителя, обозначим $d_{i\mu}$ и $b_{i\mu}$; они рав-

ны соответственно

$$d_{i\mu} = \sum_j d_{ij} y_0^j; \qquad b_{i\mu} = \sum_j b_{ij} y_0^j \tag{26}$$

В тех случаях, когда в квазиравновесной системе происходит не только процесс ассоциации, но и более сложные превращения, в уравнениях (12)—(14) и (15)—(18) суммирование ведется не обязательно по целочисловым индексам. В качестве примера рассмотрим уравнение, описывающее свойство системы, в которой установилось равновесие реакции образования NH_3 из H_2 и N_2, и необходимо учесть взаимодействие этих молекул друг с другом. В этом случае уравнение (12) примет вид

$$D = \Sigma d_{ij} x_1^i x_2^j = d_{10} x_1 + d_{01} x_2 + d_{20} x_1^2 + d_{02} x_2^2 + d_{1/2,\, 3/2} x_1^{1/2} x_2^{3/2} + \ldots$$

где индексы i и j могут принимать значения 0, 1, 2, ... по отдельности и значения (1/2, 3/2), (1/2, 5/2)... для пар молекул H_2 и N_2.

В последнем уравнении удобно сделать следующую замену переменных

$$y_1 = x_1^2; \quad y_2 = x_2^2; \quad d_{m/2,\, n/2} = \bar{d}_{mn}$$

после чего оно примет вид ряда

$$D = \Sigma \bar{d}_{mn} y_1^m y_2^n$$

с четными индексами m и n по отдельности и наборами индексов вида (1,3), (1,5), (3,3).... в парах.

Далее рассмотрим лишь вопросы, связанные с применением уравнений (12)—(18), в которых суммирование ведется **только** по целочисловым значениям индексов.

5.3.2. ОБОБЩЕННЫЕ РЯДЫ

При решении прямых и обратных задач химической термодинамики уравнения (12), (13) и (20), (21) целесообразно преобразовывать к виду, названному в работе [23] обобщенными рядами. Этот переход необходим в тех случаях, когда требуется получить явную зависимость интересующего нас свойства системы в целом от общих концентраций независимых частиц или когда искомые константы при решении обратных задач входят в соответствующие уравнения линейно (другие задачи рассмотрены в [23—27]).

Общие способы таких преобразований разработаны в [23, 24]. В большинстве случаев обобщенные ряды, пригодные для сокращенного и полного описания системы, имеют одинаковый вид, поскольку уравнения (12), (13) и уравнения (20), (21) имеют одинаковый функциональный вид.

Рассмотрим некоторые примеры обобщенных рядов. Для обработки экспериментальных данных о зависимости давления газа P от общей концентрации ρ молекул X, способных к димеризации в газовой фазе, хорошие результаты дает уравнение

$$\rho - P/kT = \frac{b_2}{b_1^2}\left(\frac{2P}{kT} - \rho\right)^2 + \sum_{i \geq 3} l_i \left(\frac{2P}{kT} - \rho\right)^i \tag{27}$$

Оно применимо также для описания зависимости осмотического давления $\pi \equiv P$ раствора от концентраций ρ_1 растворенного вещества, которое в растворе существует в виде мономеров и димеров [26]. Уравнение (27) удобно для обработки экспериментальных данных, представляемых в виде зависимости P или π от ρ_1, в связи с тем, что неизвестные константы b_2/b_1^2 и l_i входят в него линейно.

При решении обратных задач, использующих экспериментальные данные о зависимости давления P в газе или осмотического давления π в растворе от концентраций ρ_1 и ρ_2 веществ X и Y, которые взаимодействуют друг с другом по уравнению

$$X + Y \rightleftarrows XY$$

обобщенный ряд имеет [17] вид

$$\frac{P}{kT} - \rho_1 - \rho_2 = \Sigma l_{ij} (\rho_1 - P/kT)^i (\rho_2 - P/kT)^j$$

Для описания зависимости D от ρ в системах, в которых протекает реакция димеризации, пригодно следующее уравнение, данное в [27]:

$$D = \Sigma \bar{d}_i \varphi^i; \qquad \varphi \equiv \frac{\sqrt{1 + 8K_2\rho} - 1}{4K_2}; \qquad K_2 \equiv \frac{b_2}{b_1^2} \tag{28}$$

Уравнение (28) удобно для расчета свойств D при известных константах $\bar{d}_i$, K_2 и концентрации ρ. В качестве изучаемого свойства D в уравнении (28) могут фигурировать такие свойства, как общее давление, осмотическое давление, оптическая плотность и другие.

При изучении распределения вещества между несмешивающимися фазами, в одной из которых протекает реакция димеризации распределяемого вещества, уравнение (28) можно использовать для описания распределения этого вещества между фазами [28]. Тогда роль свойства D в (28) будет играть концентрация вещества в другой фазе.

Ряд других примеров обобщенных рядов, с помощью которых можно решать прямые и обратные задачи химической термодинамики, приведены в [25, 29—33].

При получении обобщенных рядов целесообразно использовать такие преобразования, которые приводят к быстросходящимся рядам. Убедимся в этом на следующем примере. Пусть в системе протекает реакция димеризации. Тогда для описания зависимости D от ρ пригодно уравнение (28). Бесконечный ряд этого уравнения приближенно можно заменить частичной суммой с малым количеством слагаемых. Более того, для большин-

ства идеальных систем в данном уравнении вполне достаточно оставить только два слагаемых правой части уравнения (28), поскольку оно в этом случае примет вид традиционного уравнения описания реакции димеризации в идеальных системах, хорошо описывающего экспериментальные данные для указанной реакции. Известно также, что при определенных условиях, когда в системе в основном присутствуют димерные молекулы, приемлемые результаты дает уравнение

$$D \approx d_2\rho/2b_2 \tag{29}$$

которое можно рассматривать в качестве приближенного соотношения, полученного из (28) при следующих условиях [17]:

$$K_2\rho \gg 1 \quad \text{и} \quad \overline{d}_2\varphi^2 \gg d_1\varphi + \sum_{i>3} d_i\varphi^i$$

При изучении зависимости свойства D от концентрации ρ можно получить уравнение в виде ряда по степени ρ [27], аналогичное вириальному уравнению состояния

$$D = \Sigma\alpha_i\rho^i \tag{30}$$

Однако при использовании этого уравнения для описания реакции димеризации необходимо заменять бесконечный ряд частичной суммой, содержащей достаточно большое число слагаемых, что подчас неосуществимо на практике. Кроме того, заранее не ясно, каким образом из уравнения (30) можно получить уравнение (29), пригодное для описания свойств системы, в которой присутствуют в основном димерные молекулы. Таким образом, уравнение (30) является формальным и непригодно для практического описания свойств системы, в которой протекает реакция димеризации.

Уравнение (30) применимо в основном для описания свойств газов и растворов со слабыми межмолекулярными взаимодействиями между молекулами газа и молекулами растворенного вещества соответственно, если в рассматриваемых системах давление газа и концентрация растворенных веществ малы. Одним из простейших уравнений такого типа является вириальное уравнение состояния Майера [34]. Подобные уравнения в виде ряда по степеням концентраций компонентов в настоящее время широко используют [35—39].

При описании свойств систем, в которых протекают химические реакции, уравнения, записанные в виде ряда по степеням концентраций [уравнения типа (30)] непригодны для практического использования. В связи с этим в работах [18, 23—25, 31] предложены методы, специально предназначенные для решения задач описания свойств указанных систем. Этот класс систем отличается от других главным образом тем, что потенциал взаимодействия химически реагирующих частиц друг с другом значительно отличается от аддитивного, а «наибольший» вклад в изучаемые свойства вносят только некоторые группы частиц.

Эти группы частиц «наибольшего вклада» в большинстве случаев можно отнести к обычным химическим соединениям [17, 18]. Тогда для химических систем в уравнениях (12) и (13), или в (20) и (21), сумма слагаемых с индексами $|i|$, отвечающих химическим соединениям состава $\vec{X}_{|i|}$, будет значительно превосходить сумму всех остальных слагаемых. В связи с этим в качестве первого приближения при выводе обобщенных рядов можно учитывать только слагаемые с индексами, отвечающими химическим соединениям [23]. Например, если в системе протекает реакция димеризации, то вместо (13) или (21) в качестве первого приближения имеет смысл использовать соотношение вида

$$\rho \approx b_1x + 2b_2x^2$$

Отсюда сразу находим приближенное значение x

$$x \approx \frac{\sqrt{b_1^2 + 8b_2\rho} - b_1}{4b_2} \quad b_1 \equiv \varphi$$

Затем из (13) можно найти точное уравнение для x, записанное в виде ряда по степеням φ

$$x = \Sigma\overline{\alpha}_i\varphi^i$$

Обобщенный ряд (28) получим подстановкой точного уравнения для x в уравнение (12) или (20).

При получении обобщенных рядов необходимо в первую очередь выделить и явно учесть слагаемые в уравнениях метода независимых частиц, ответственные за протекание данного вида химических равновесий. Подчеркнем, что вид наиболее «быстро сходящихся» рядов можно установить на основании заранее известных свойств независимых частиц.

Использование обобщенных рядов вместо основных уравнений метода независимых частиц целесообразно и по другим причинам [40]. Например, с помощью обобщенных рядом можно оценить ошибки, возникающие при определении различных констант из экспериментальных данных. Применение обобщенных рядов позволило теоретически исследовать и найти решение задач, связанных с однозначным и раздельным определением констант $\varepsilon_{|i|} \equiv d_{|i|}/b_{|i|}$ и $K_{|i|} \equiv b_{|i|}/b_1^{|i|}$ из экспериментальных данных по зависимости D от $\rho_1, \ldots, \rho_k$.

Способы нахождения взаимосвязей между константами, входящими в различные уравнения метода обобщенных разложений, предложены в [18, 24]. Они основаны на использовании методов функционального разложения в ряд Тейлора, методов теории функций комплексного переменного и теории определителей. Например, с использованием методов теории функций комплексного переменного можно определить константы α_j, входящие в (30), используя соотношение

$$\alpha_j = \frac{1}{2\pi i}\oint\frac{D}{\rho^{j+1}}\,d\rho$$

В последнем случае необходимо вместо D и ρ использовать их выражения с помощью (12) и (13). Константа α_1 равна

$$\alpha_1 = \frac{1}{2\pi i}\oint \frac{\Sigma d_i x^i \Sigma i^2 b_i x^{i-1}}{\Sigma i b_i x^i} dx = \frac{d_1}{b_1} \frac{1}{2\pi i}\oint \frac{dx}{x} = \frac{d_1}{b_1}$$

5.3.3. ВЗАИМОСВЯЗЬ КОНСТАНТ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ РАСТВОРЫ

Метод обобщенных разложений позволяет получить новые взаимосвязи экспериментально наблюдаемых величин без точного решения задачи [41].

Применим метод сокращенного описания для изучения растворов. Будем считать частицы $X^{(1)},...,X^{(k)}$, относительно которых исследуется свойство D системы, растворенными веществами, а остальные независимые частицы $Y^{(1)},...,Y^{(m)}$ — компонентами растворителя.

Одним из новых законов в теории растворов является μ, P-предельный закон. Этот закон показывает, что предельная величина $\lim\limits_{\rho\to 0}[(D_\mu - D_P)/\rho)]$ не зависит от природы растворенных веществ и равна

$$\lim_{\rho\to 0} \frac{D_\mu - D_P}{\rho} = kT\left(\frac{\partial D_0}{\partial P}\right)_T \tag{31}$$

где D_μ и D_P — некоторые наблюдаемые свойства D для системы при постоянном химическом потенциале растворителя и постоянном давлении ($P = P_0$) соответственно, D_0 — свойство D для чистого растворителя при $P = P_0$.

Нетривиальность сделанного вывода заключается в том, что указанная предельная величина является характеристикой чистого растворителя и не зависит от природы растворенных веществ. В то же время числовые значения других аналогично построенных величин, например $\lim\limits_{\rho\to 0}[(D_\mu - D_V)/\rho]$ или $\lim\limits_{\rho\to 0}[(D_P - D_V)/\rho]$, а также $\lim\limits_{\rho\to 0}(D_\mu/\rho)$ и им подобных зависят от природы растворенных веществ. Независимость величины $\lim\limits_{\rho\to 0}[(D_\mu - D_P)/\rho]$ от природы растворенных веществ открывает новые аспекты в изучении свойств растворов. Например, μ, P-предельный закон создает теоретическую базу для разработки новых методов определения молекулярных масс растворенных веществ или для определения степени чистоты особо чистых веществ.

Другие закономерности подобного рода относятся к константам $\varepsilon_{|iF|} \equiv d_{|iF|}/b_{|iF|}$ и $K_{|iF|} \equiv b_{|iF|}/b^{|i|}{}_{1|F|}$, характеризующим зависимость D_F от $\rho_1,...,\rho_k$ при $\vec{F} = 0$ с разными индекс-функциями F. В качестве примера приведем следующие соотношения:

$$\varepsilon_{1\mu} - \varepsilon_{1P} = kT\left(\frac{\partial D_0}{\partial P}\right)_T \tag{32}$$

$$\frac{(K_{2\mu} - K_{2P})^2}{K_{2\mu} - K_{2V}} = \frac{1}{2\rho_{20}}\left(\frac{\partial \rho_{20}}{\partial P}\right)_T \tag{33}$$

Способы нахождения соотношений, подобных (32) и (33), основаны на исследовании формул производных

$$\left.\frac{\partial^{|i|} D(\vec{x} = 0)}{\partial x^{|i|}}\right|_F \quad \text{и} \quad \left.\frac{\partial^{|i|} \rho_s(\vec{x} = 0)}{\partial x^{|i|}}\right|_F$$

Константы $\varepsilon_{1\mu}$ и ε_{1P} равны (см. разд. 5.3.1)

$$\varepsilon_{1\mu} = \frac{\Sigma d_{1j} y_0{}^j}{\Sigma b_{1j} y_0{}^j}; \qquad \varepsilon_{1P} = \varepsilon_{1\mu} - \frac{\Sigma j d_{0j} y_0{}^j}{\Sigma j b_{0j} y_0{}^j}$$

Отсюда получаем соотношение (32)

$$\varepsilon_{1\mu} - \varepsilon_{1P} = \frac{\Sigma j d_{0j} y_0{}^j}{\Sigma j b_{0j} y_0{}^j} = kT\left(\frac{\partial D_0}{\partial P}\right)_T$$

Аналогичным способом могут быть получены и другие подобные соотношения.

Закономерности описания, о которых идет речь в этом разделе, относятся как к термодинамическим свойствам (давление, объем и др.), так и к нетермодинамическим — оптической плотности, рассеянию электромагнитных волн и др. Например, константы $\varepsilon_{1\mu}$ и ε_{1P}, входящие в (32), могут быть коэффициентами экстинкции растворенного вещества, относящимися к раствору при постоянном химическом потенциале растворителя и постоянном давлении соответственно. Поэтому новым общим аспектом разбираемых методов является возможность установления закономерностей относительно влияния термодинамических параметров систем на широкий круг физических параметров растворов, в то время как традиционные методы исследования химических равновесий не включают в рассмотрение эти величины. Область применимости указанных закономерностей определяется областью применимости уравнений теории независимых разложений.

При традиционном определении взаимосвязей между константами типа $K_{|iF|}$, характеризующими термодинамические свойства растворов, не всегда получаются адекватные результаты [18].

5.3.4. ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ

Обобщенные ряды, полученные из основных уравнений метода независимых частиц, можно использовать для решения обратных задач вычисления вклада различных групп взаимодействующих частиц в изучаемое свойство системы; определение энергий взаимодействия независимых частиц и др. [17, 18, 40, 42].

Из экспериментально наблюдаемой зависимости D от концентраций $\rho_1,...,\rho_k$ независимых частиц $X^{(1)},...,X^{(k)}$ можно определить все константы вида $\varepsilon_{|i|}$, $K_{|i|}$ и различные их комбинации.

Для решения подобных задач бесконечные ряды необходимо заменить конечными суммами и каким-либо способом определить оставшееся число констант. Это можно сделать либо интерполяцией экспериментальных данных, либо с использованием метода наименьших квадратов, либо иными математическими методами.

Рассмотрим некоторые примеры решения обратных задач. Константу K_2 можно определить по зависимости P от ρ с использованием следующего уравнения, полученного из (27):

$$\rho - \frac{P}{kT} = K_2\left(\frac{2P}{kT} - \rho\right)^2 + \sum_{i=3}^{N} l_i\left(\frac{2P}{kT} - \rho\right)^i$$

Для раздельного определения констант ε_2 и K_2 из зависимости D от ρ можно воспользоваться уравнением, данным в [40]:

$$D = \varepsilon_1\rho + \frac{4\varepsilon_2 K_2 D\rho - 4K_2 D^2 - \varepsilon_2^2 K_2 \rho^2}{2\varepsilon_1 - \varepsilon_2}$$

Константы $\varepsilon_{|i|}$ зависят от энергии взаимодействия частиц и от параметров оператора $\hat{D}_{|i|}$ группы из i_1 частиц $X^{(1)},...,i_k$ частиц $X^{(k)}$. Константы $K_{|i|}$ определяются только энергией взаимодействия группы из $|i|$ частиц. Аналогичный смысл имеют константы $\varepsilon_{|iF|}$ и $K_{|iF|}$, только последние являются средними характеристиками оператора $\hat{D}_{|iF|}$ и энергии взаимодействия в растворе, для которого функция F равна нулю. Указанные константы зависят также от температуры.

По зависимости давления в газовой фазе или осмотического давления от концентраций $\rho_1,...,\rho_k$ можно найти константы $K_{|i|}$ или $K_{|i\mu|}$ и определить группу частиц, которой соответствуют указанные константы. Если для указанной системы известен вид независимых частиц $^1X,...,^kX$, то константы $K_{|i|}$, $\varepsilon_{|i|}$ или $K_{|iF|}$, $\varepsilon_{|iF|}$, определенные по зависимости D или D_F от $\rho_1,...,\rho_k$, будут соответствовать каждой группе из i_1 частиц $X^{(1)},...,i_k$ частиц $X^{(k)}$. Если же известно, что в системе находятся вещества $X^{(1)},...,X^{(k)}$, а независимыми частицами являются молекулы $X^{(1)}{}_{j_1},...,X^{(k)}{}_{j_k}$ с неизвестным составом, характеризуемым индексами $j_1,...,j_k$, то по зависимости D или D_F от $\rho_1,...,\rho_k$ можно найти только константы $\varepsilon_{|i|}$, $K_{|i|}$ или $\varepsilon_{|iF|}$, $K_{|iF|}$, соответствующие группе из $|i|$ независимых частиц. Значения индексов $j_1,...,j_k$, определяющих состав независимых частиц, найти из указанной зависимости нельзя. Поэтому важной задачей является разработка способов определения природы независимых частиц при решении обратных задач. Это можно сделать с использованием методов теории независимых разложений.

Существенной характеристикой независимых частиц является их молекулярная масса. Молекулярную массу растворенных веществ можно вычислить, если известна зависимость $D_\mu - D_P$ от концентрации растворенного вещества (см. разд. 5.3.3). Зная

молекулярные массы независимых частиц, нетрудно определить их состав.

Для нахождения констант $K_{|iF|}$ и $\varepsilon_{|iF|}$ не обязательно изучать зависимость D_F от $\rho_1,...,\rho_k$ при данном ограничении F, если при решении обратных задач применять метод обобщенных разложений. Во многих случаях можно либо воспользоваться имеющимися экспериментальными данными, либо провести более доступные эксперименты при других условиях. В качестве примера рассмотрим расчет константы K'_μ, входящей в уравнение зависимости плотности ρ_2 растворителя от концентрации ρ_1 растворенного вещества при постоянном химическом потенциале растворителя:

$$\rho_2 = \rho_{20} + K_\mu'\rho_1 + \ ..$$

На опыте проще провести измерения при постоянном давлении и из зависимости ρ_2 от ρ_1 найти константу K_P', выражаемую аналогичным уравнением. После этого константу K'_μ можно вычислить, используя соотношение

$$K_\mu' = K_P' + kT\left(\frac{\partial \rho_{20}}{\partial P}\right)_T$$

где ρ_{20} – плотность чистого растворителя.

По зависимости $K_{|iF|}$ и $\varepsilon_{|iF|}$ от концентраций компонентов растворителя в принципе можно определить константы, характеризующие взаимодействия и свойства групп частиц, состоящих из $|i|$ молекул растворенных веществ и произвольного числа $|j|$ молекул растворителя. Тогда по зависимости величины $D_\mu - D_P$ от концентрации ρ растворенного вещества с помощью μP-предельного закона находят значение производной $(\partial D_0/\partial P)_T$ для чистого растворителя. Затем из зависимости $K_{|i|}$ от температуры определяют параметры потенциала взаимодействия группы из i_1 частиц $X^{(1)},...,i_k$ частиц $X^{(k)}$. Энергию взаимодействия указанной группы можно также найти из зависимости $\varepsilon_{|i|}$ от температуры или внешнего параметра, влияющего на выбранное свойство D. Из этих же данных для $\varepsilon_{|i|}$ вычисляют параметры оператора $\hat{D}_{|i|}$ группы из $|i|$ указанных частиц, если этот оператор записать в параметрической форме. Методы нахождения межмолекулярного потенциала по зависимостям вириальных коэффициентов от температуры [16, 43] служат примерами, показывающими реальность определения энергий взаимодействия различных групп частиц из данных для коэффициентов $K_{|i|}$. Методы электронографического исследования молекул [44] дают возможность найти энергетические параметры молекул из данных, относящихся к таким константам, как $\varepsilon_{|i|}$, а методы определения дипольных моментов молекул [45] показывают, что можно вычислить параметры оператора $\hat{D}_{|i|}$.

По значениям величин $K_{|iF|}$ и $\varepsilon_{|iF|}$ целесообразно предварительно определить константы $K_{|i\mu|}$ и $\varepsilon_{|i\mu|}$ [18]. Если из-

вестен или постулирован средний потенциал межмолекулярного взаимодействия и средний оператор $\hat{D}_{|i_\mu|}$ для группы из i_1 молекул $X^{(1)},...,i_k$ молекул $X^{(k)}$ в растворе в параметрическом виде, по данным о $K_{|i_\mu|}$ и $\varepsilon_{|i_\mu|}$ можно найти параметры потенциала и оператора. Это осуществляется аналогично определению подобных параметров из данных для $K_{|i|}$ и $\varepsilon_{|i|}$.

Практический интерес представляют обратные задачи, когда надо узнать концентрации тех или иных веществ в системе по экспериментальным данным из измерений свойств D системы. Для этих целей в настоящее время обычно используют эмпирические ряды, записанные в виде рядов по степеням D [46]. Однако для химически взаимодействующих частиц такие ряды обладают малой скоростью сходимости и для достижения необходимой точности придется использовать многопараметрические уравнения. Это может оказаться практически неосуществимым. Поэтому для решения подобных задач следует использовать приведенные выше уравнения, записанные в виде обобщенных рядов. Например, для определения общей концентрации ρ молекул X, способных к димеризации, путем измерения свойства D при известных $\varepsilon_1,...,\varepsilon_N$ и $K_1,...,K_N$ целесообразно использовать уравнение

$$\rho = \Sigma\beta_i f^i, \qquad \text{где } f \equiv \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + 4\varepsilon_2 K_2 D} - \varepsilon_1}{2\varepsilon_2 K_2}$$

Это уравнение получается из (12) и (13) способом, аналогичным получению уравнения (28).

5.3.5. ПРЯМЫЕ ЗАДАЧИ

Для расчета всех свойств систем в пределах применимости метода независимых частиц достаточно рассчитать свойство D и большую статистическую сумму Q_δ. Однако такая программа практически нереализуема. Те же расчеты можно провести приближенно с использованием обобщенных рядов. При этом необходимо, чтобы обобщенные ряды были записаны в виде явной функции от $\rho_1,...,\rho_k$ и достаточно быстро сходились.

Рассмотрим для примера расчет некоторого свойства D для систем, в которых протекает реакция димеризации. При расчете зависимости D от ρ можно воспользоваться уравнением (28), оставив в нем конечное число слагаемых:

$$D = \sum_{i=1}^{N} \bar{d}_i \varphi^i$$

Для определения D необходимо знать константы $\varepsilon_1,...,\varepsilon_N$ и $K_2,...,K_N$. Константы K_i можно вычислить, если известны энергии взаимодействия i частиц X. Для расчета ε_i необходимо знать не только энергии взаимодействия, но и параметры оператора группы из i молекул X. Эти сведения можно получить путем решения обратных задач (см. разд. 3.4). Энергетические параметры молекул X_2 можно также определить из спектральных, электронографических или других данных [44, 45].

Однако даже в случае, когда известны параметры потенциала и оператора, вычисление K_i и ε_i для больших индексов i представляет сложную и не всегда осуществимую задачу. Наиболее доступным источником сведений о константах K_i и ε_i являются решения обратных задач.

Аналогичным образом можно рассмотреть зависимости D и D_F от $\rho_1,...,\rho_k$. При анализе свойств растворов необходимо обязательно следить за тем, чтобы в обобщенные ряды входили константы $K_{|iF|}$ и $\varepsilon_{|iF|}$ с такой же индекс-функцией F, как и у изучаемой величины D_F. В противном случае результат расчета может дать неадекватный результат. В то же время из теории традиционных методов вытекает, что $K_{|iF|}$ не зависит от вида функции F [18].

Отметим одну существенную особенность развитого метода расчета зависимости D_F от $\rho_1,...,\rho_k$. Она заключается в том, что константы $K_{|iF|}$ и $\varepsilon_{|iF|}$, необходимые для подобного расчета, можно определять не только из данных по зависимости D_F от $\rho_1,...,\rho_k$, но и из других экспериментальных данных. Например, если известны константы $K_{2\mu}$, K_{2P} в растворах и значение $(\partial\rho_{20}/\partial P)_T$ для чистого растворителя, то константу K_{2V} можно найти по формуле

$$K_{2V} = (K_{2\mu} - K_{2P})^2 - K_{2\mu} - \frac{1}{2\rho_{20}}\left(\frac{\partial\rho_{20}}{\partial P}\right)_T$$

вытекающей из соотношения (33).

5.4. ОПИСАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОНСТАНТ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ И УДЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ

Выше были рассмотрены решения прямых и обратных задач химической термодинамики с использованием методов теории независимых разложений без привлечения констант химических равновесий. Несмотря на то что таким способом можно исследовать ряд задач, представляющих интерес для химии и смежных с нею областей, есть проблемы, решение которых невозможно без привлечения понятия константы химических равновесий. Кроме того, данные о константах химических равновесий и удельных свойствах молекул, участвующих в реакциях, широко используют во всех областях химии. Поэтому возникла необходимость уточнить область применимости традиционных методов определения констант химических равновесий и удельных свойств молекул и найти методы их определения в тех случаях, когда традиционные методы оказываются неприменимы.

5.4.1. АНАЛОГИ КОНСТАНТ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

В большинстве случаев константы химических равновесий и удельные свойства всех компонентов находят путем решения обратных задач — обработки экспериментальных данных о зависимости некоторого свойства D системы в целом от общих концентраций добавляемых в систему веществ. Например, при исследовании любых равновесий, описываемых схемой (7), изучают зависимость D от $\rho_1,...,\rho_k$ или D_F от концентраций растворенных веществ. Чаще всего исследования химических равновесий в растворах проводят либо при постоянном давлении, либо при постоянном объеме.

Для решения обратных задач, связанных с нахождением констант равновесия реакций (7) и удельных свойств реагентов, используют уравнения, описанные в [2, 3]:

$$D = \Sigma \overline{\varepsilon}_{|i|} \overline{K}_{|i|} c^{|i|} \tag{34}$$

$$\rho_s = \Sigma i_s \overline{K}_{|i|} c^{|i|} \quad (s = 1, \ldots, k) \tag{35}$$

где $c^{|i|} = c_1^{i_1} \ldots c_k^{i_k}$; c_j — равновесные концентрации молекул $X^{(j)}$; $\overline{\varepsilon}_{|i|}$ — удельные свойства (коэффициенты экстинкции и др.) молекул вида $X_{|i|}$; $\overline{K}_{|i|}$ — константа химического равновесия образования химического соединения $X_{|i|}$ из $X^{(1)}, ..., X^{(k)}$.

Константа $\overline{K}_{|i|}$ определяется формулой

$$\overline{K}_{|i|} = \frac{c_{|i|}}{c_1^{i_1} \ldots c_k^{i_k}}$$

где $c_{|i|}$ — равновесная концентрация молекул $X_{|i|}$.

Выше показано (см. разд. 5.3.4), что если использовать уравнения (34) и (35) для обработки экспериментальных данных о зависимости D от $\rho_1,...,\rho_k$, то константы $\overline{K}_{|i|}$ и $\overline{\varepsilon}_{|i|}$ следует трактовать как константы $K_{|i|}$ и $\varepsilon_{|i|}$ соответственно. Последние входят в уравнения (12) и (13). Поэтому константы $K_{|i|}$ можно считать аналогами констант химических равновесий $\overline{K}_{|i|}$, а $\varepsilon_{|i|}$ — аналогами удельных свойств $\overline{\varepsilon}_{|i|}$ химических соединений $X_{|i|}$.

5.4.2. «ИСТИННЫЕ» КОНСТАНТЫ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

Согласно изложенному, аналогами констант равновесия $\overline{K}_{|i|}$ в растворах являются величины $K_{|iF|}$, а аналогами удельных свойств $\varepsilon_{|i|}$ молекул $X_{|i|}$ — постоянные $\varepsilon_{|iF|}$, входящие в уравнения (20) и (21). Однако не все из них являются константами химических равновесий и удельными свойствами химических соединений в обычном понимании этих терминов. Так, константы $K_{|iP|}$ определенные из зависимости D_P от $\rho_1,...,\rho_k$ при постоянном давлении раствора, могут принимать отрицательные значения при изучении обычных химических равновесий [18]. Из всех величин $K_{|iF|}$ и $\varepsilon_{|iF|}$ только константы $K_{|i\mu|}$ и $\varepsilon_{|i\mu|}$ всегда остаются положительными для обычных химических равновесий. Они адекватно описывают константы химических равновесий и удельные свойства молекул в растворах. Поэтому в [18] константы $K_{|i\mu|}$ названы аналогами «истинных» констант химических равновесий, а $\varepsilon_{|i\mu|}$ — аналогами «истинных» удельных свойств химических соединений, участвующих в химических реакциях в растворах. Они характеризуют свойства растворов при постоянных химических потенциалах всех компонентов растворителя.

5.4.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ «ИСТИННЫХ» ХАРАКТЕРИСТИК ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

Константы $K_{|i\mu|}$ и $\varepsilon_{|i\mu|}$ можно найти путем обработки экспериментальных данных о зависимости свойства D_μ от концентраций $\rho_1,...,\rho_k$ растворенных веществ $X^{(1)},...,X^{(k)}$ в изучаемой системе, если измерения проведены при постоянных химических потенциалах всех компонентов растворителя. Такие измерения можно проводить с использованием соответствующих полупроницаемых перегородок.

Однако в большинстве случаев экспериментальные исследования химических равновесий при постоянных химических потенциалах растворителей затруднительны или вообще неосуществимы. Свойства растворов легче изучать при постоянных давлении или объеме, либо при других ограничениях, задаваемых в общем случае уравнением (19). Методы расчета констант $K_{|i\mu|}$ и $\varepsilon_{|i\mu|}$ из подобных экспериментальных данных предложены в [18].

Для определения констант $K_{|i\mu|}$ и $\varepsilon_{|i\mu|}$ по известным значениям $K_{|iF|}$ и $\varepsilon_{|iF|}$ используются соотношения, приведенные в разд. 5.3.3. Эти соотношения полезны также для определения недостающих данных, необходимых при расчете константы $K_{|i\mu|}$ по известному значению $K_{|iF|}$ или при вычислении $\varepsilon_{|i\mu|}$ по данным для $\varepsilon_{|iF|}$.

Рассмотрим некоторые примеры. Пусть для раствора известна константа K_{2P}, являющаяся аналогом константы равновесия димеризации при постоянном давлении. Константы $K_{2\mu}$ и K_{2P} связаны следующим соотношением:

$$K_{2\mu} = K_{2P} + \frac{1}{2}\left[K_1 + kT\left(\frac{\partial \rho_{20}}{\partial P}\right)_T\right]\frac{1}{\rho_{20}} \tag{36}$$

где ρ_{20} — плотность чистого растворителя; K_1 — константа, входящая в уравнение зависимости плотности ρ_{2P} растворителя от концентрации ρ_1 растворенного вещества при постоянном давлении.

Уравнение с K_1 имеет вид

$$\rho_{2P} = \rho_{20} + K_1\rho_1 + \ldots \tag{37}$$

Из уравнения (36) вытекает, что

$$K_{2\mu} = K_{2P} - \frac{1}{2V_0}\left[v_1 + kT\left(\frac{\partial V_0}{\partial P}\right)_T\right] \quad (38)$$

где V_0 — объем чистого растворителя; v_1 определяется из уравнения $V_P = V_0 + v_1\rho_1 + \ldots$ (V_P — объем раствора при постоянном давлении и постоянной массе растворителя).

Изучив зависимость ρ_{2P} или V_P от ρ_1 и определив соответственно значения K_1 или v_1, можно с помощью (36) или (38) рассчитать константу $K_{2\mu}$, так как константа K_{2P} известна. Значение K_{2P} в свою очередь можно определить путем обработки экспериментальных данных о зависимости любого свойства D_P системы от концентрации ρ_1 растворенного вещества при постоянном давлении раствора.

Если известен аналог константы равновесия димеризации при постоянном объеме и определена константа K_1, входящая в (37), значение $K_{2\mu}$ можно найти по формуле

$$K_{2\mu} = K_{2V} + \frac{1}{2kT\rho_{20}}\left(\frac{\partial P}{\partial \rho_{20}}\right)_T\left[K_1 + kT\left(\frac{\partial \rho_{20}}{\partial P}\right)_T\right]^2 \quad (39)$$

В то же время, если известны значения K_{2V} и величина K_1, характеризующая зависимость давления P_V системы от концентрации ρ_1 растворенного вещества при постоянном объеме, значение $K_{2\mu}$ можно рассчитать по формуле

$$K_{2\mu} = K_{2V} + \frac{1}{2kT\rho_{20}}\left(\frac{\partial \rho_{20}}{\partial P}\right)_T (kT - K_1')^2 \quad (40)$$

Величину K'_1 можно определить по зависимости P_V от ρ_1 по уравнению

$$P_V = P_0 + K_1'\rho_1 + \ldots$$

Если известны K_{2V} и K_{2P}, значение константы $K_{2\mu}$ с точностью до знака перед корнем можно вычислить по формуле

$$K_{2\mu} = K_{2P} + \frac{A}{2} \pm \sqrt{\frac{A^2}{4} + A(K_{2P} - K_{2V})}; \qquad A \equiv \frac{1}{2\rho_{20}}\left(\frac{\partial \rho_{20}}{\partial P}\right)_T$$

Эту формулу можно использовать также для оценки точности расчетов $K_{2\mu}$ по уравнениям (36), (38)—(40).

Рассмотрим примеры расчетов аналогов «истинных» удельных свойств химических соединений. Пусть в растворе известных свойств химических соединений. Пусть в растворе известна зависимость свойства D_P системы от концентрации ρ_1 растворенного вещества при постоянном давлении раствора. Используя эту зависимость, можно найти аналог удельного свойства ε_{1P}, например коэффициент экстинкции при данной длине волны. Тогда искомое значение константы $\varepsilon_{1\mu}$ можно найти по формуле

$$\varepsilon_{1\mu} = \varepsilon_{1P} + kT(\partial D_0/\partial P)_T$$

если предварительно определить постоянную $(\partial D_0/\partial P)_T$ для данного растворителя.

Если известна константа ε_{1V} и константа K_1, входящая в уравнение (37), то аналог «истинного» удельного свойства $\varepsilon_{1\mu}$ можно найти по формуле

$$\varepsilon_{1\mu} = \varepsilon_{1V} + (\partial D_0/\partial \rho_{20})_T [K_1 + kT(\partial \rho_{20}/\partial P)_T]$$

Рассмотренные примеры показывают реальную возможность вычисления «истинных» характеристик химических равновесий из экспериментальных данных.

5.4.4. О НЕАДЕКВАТНОСТИ ТРАДИЦИОННЫХ МЕТОДОВ

Применение традиционных методов к исследованию химических равновесий может во многих случаях приводить к получению неадекватных результатов.

Рассмотрим примеры, иллюстрирующие сказанное. В [18, 41] показано, что независимо от природы молекул растворителя и молекул растворенных веществ всегда существуют такие константы $K_{|i\mu|}$ и $K_{|iF|}$, разность которых $K_{|i\mu|} - K_{|iF|}$ будет очень значительна. Теоретически эта разность стремится к бесконечности, если параметры растворителя приближаются к «критическим». Благодаря этому трактовка констант $K_{|iF|}$ с использованием традиционных методов приведет к принципиально неверным результатам, поскольку из теории традиционных методов следует, что соотношение

$$K_{|iF_1|} = K_{|iF_2|}$$

должно выполняться для любых индекс-функций F_1 и F_2.

В качестве другого примера рассмотрим следующие химические равновесия. Пусть в газовой фазе протекают реакции

$$2X \rightleftarrows X_2 \quad (41)$$

$$2Y \rightleftarrows Y_2 \quad (42)$$

$$X + Y \rightleftarrows XY \quad (43)$$

Назовем молекулы X растворенным веществом, а Y — растворителем. Для полного описания рассматриваемой смеси идеальных газов применима система уравнений

$$D = \varepsilon_{10}c_{10} + \varepsilon_{20}c_{20} + \varepsilon_{01}c_{01} + \varepsilon_{02}c_{02} + \varepsilon_{11}c_{11}$$

$$P = kT(c_{10} + c_{20} + c_{01} + c_{02} + c_{11})$$

$$\rho_1 = c_{10} + 2c_{20} + c_{11}$$

$$\rho_2 = c_{01} + 2c_{02} + c_{11}$$

$$c_{20} = K_{20}c^2_{10}; \quad c_{02} = K_{02}c^2_{11}; \quad c_{11} = K_{11}c^2_{11}$$

где c_{10}, c_{20}, c_{01}, c_{02} и c_{11} — равновесные концентрации молекул X_1, X_2, Y, Y_2 и XY соответственно; ε_{10}, ε_{20}, ε_{01}, ε_{02}, ε_{11} — их удельные характеристики; ρ_1 и ρ_2 — общие концентрации молекул X и Y; K_{20}, K_{02}, K_{11} — константы химических равновесий реакций (41)—(43).

Из последней системы уравнений вытекает, что

$$K_{2\mu} = \frac{K_{20}}{(1+K_{11}c'_{02})^2} \qquad (44)$$

$$K_{2P} = K_{2\mu} - \frac{1}{2}\,\frac{K_{11}c'_{02}}{1+K_{11}c'_{02}}\cdot\frac{1}{\rho_{20}} \qquad (45)$$

где ρ_{20} и c'_{02} — общая и равновесная концентрации чистого растворителя (молекул Y) при давлении P, когда отсутствуют молекулы растворенного вещества X.

Концентрации c'_{02} и ρ_{20} связаны соотношением

$$\rho_{20} = c'_{02} + 2K_{02}(c'_{02})^2$$

Константы K_{2P} и $K_{2\mu}$ определяют из зависимости D_P и D_μ от ρ_1 соответственно при постоянном давлении системы и при постоянном химическом потенциале молекул растворителя Y с помощью уравнений (2)—(4), применяемых для исследования реакции димеризации традиционными методами.

Из (44) и (45) следует, что константа K_{2P} отрицательна при условии

$$2K_{20}c'_{02} + 4K_{20}K_{02}(c'_{02})^2 - K_{11}c'_{02} - K^2_{11}(c'_{02})^2 < 0 \qquad (46)$$

Неравенство (46) выполняется при любых концентрациях ρ_{20} молекул растворителя, если

$$2K_{20} < K_{11} \quad \text{и} \quad 4K_{20}K_{02} < K^2_{11}$$

При условии

$$K_{20} \approx K_{02} \approx K_{11} \quad \text{и} \quad \rho_{20} \approx 1/K_{02} \qquad (47)$$

из (44) и (45) следует, что

$$K_{2\mu} - K_{2P} \approx {}^3/_8 K_{2\mu}$$

Последнее соотношение показывает, что разность констант $K_{2\mu}$—K_{2P} имеет такой же порядок, как и константа $K_{2\mu}$. Условие (47) соблюдается для всех веществ X и Y, участвующих в реакциях (41)—(43), свойства которых мало отличаются друг от друга. В частности, это условие выполняется, если молекулы X и Y различаются изотопным составом, а молекулы X существуют в газе в виде мономеров и димеров. Указанный пример показывает, что интерпретация константы K_{2P} традиционными методами неправильна.

Аналогичным способом доказывается невозможность применения традиционных методов для исследования реакций (41)—(43), протекающих в каком-либо растворителе.

5.5. ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В НЕИДЕАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Метод обобщенных разложений позволяет единым образом изучать химические равновесия и в идеальных, и неидеальных системах с использованием обобщенных рядов.

Из экспериментальных зависимостей D или D_F от концентраций $\rho_1,\ldots,\rho_k$ химических соединений $X^{(1)},\ldots,X^{(k)}$ можно найти константы $K_{|i|}$, $\varepsilon_{|i|}$ или соответственно $K_{|iF|}$, $\varepsilon_{|iF|}$. Полученные значения $K_{|iF|}$ и $\varepsilon_{|iF|}$ необходимо пересчитать на константы $K_{|i\mu|}$ и $\varepsilon_{|i\mu|}$. Среди найденных значений $K_{|i|}$, $\varepsilon_{|i|}$ или $K_{|i\mu|}$, $\varepsilon_{|i\mu|}$ могут быть как положительные, так и отрицательные величины. Отрицательные постоянные заведомо не являются константами химических равновесий или удельными свойствами частиц. Для данной системы они характеризуют отклонение от идеальности изучаемых систем. Необходимым, но не достаточным признаком того, что константы $K_{|i|}$, $\varepsilon_{|i|}$ или $K_{|i\mu|}$, $\varepsilon_{|i\mu|}$ с данным индексом $|i|$ являются константами химических равновесий и удельными свойствами химических соединений, служит их положительность. Однако во многих случаях заранее ясно, какие именно из указанных констант являются в действительности константами химических равновесий и удельными свойствами химических соединений.

Метод обобщенных разложений позволяет при решении обратных задач химической термодинамики для неидеальных систем раздельно изучить вклад различных групп взаимодействующих частиц и охарактеризовать этот вклад соответствующими значениями $K_{|i|}$, $\varepsilon_{|i|}$ или $K_{|i\mu|}$, $\varepsilon_{|i\mu|}$. Слагаемые $b_{|i|}x^{|i|}$ и $b_{|i\mu|}x^{|i|}$, входящие в уравнения (12) и (20) и характеризующие отклонение от идеальности, намного меньше аналогичных слагаемых, характеризующих состав химических соединений. Однако в уравнениях (13) и (21) слагаемые $d_{|i|}x^{|i|}$ и $d_{|i\mu|}x^{|i|}$, характеризующие отклонение от идеальности, могут вносить вклад в свойство D, сравнимый или даже больший, чем вклад в изучаемое свойство, чем слагаемые, характеризующие состав химических соединений. Это подтверждают экспериментальные данные, приведенные в [9], если их интерпретировать методом обобщенных разложений.

Традиционные методы исследования указанных систем в этом отношении малоинформативны. С использованием метода активностей Льюиса нельзя охарактеризовать отклонения от идеальности однозначно. Более того, применение метода активностей Льюиса может приводить к неадекватным результатам [17, 18]. Например, если данные о реакциях димеризации (1) не описываются уравнениями (2)—(4) с помощью традиционных методов, а дополнительный учет ассоциатов другого состава для описания изучаемого свойства приводит к появлению отрицательных констант, то поступают следующим образом. Считают, что в равновесии находятся только мономеры и димеры, концентрации которых связаны уравнением (6) для неидеальных систем. Однако при этом не учитывается, что в изучаемые свойства вносят заметный вклад i-частичные взаимодействия ($i \geqslant 3$), которые практически всегда приводят к появлению в системе ассоциатов X_i.

Сказанное подтверждают экспериментальные данные для инертных газов. Свойства аргона при низких температурах и при невысоких давлениях можно описывать традиционными методами. Существование ассоциатов аргона доказано многими физико-химическими методами, обзор которых приведен в [47]. Более того, в настоящее время определены спектральные характеристики димеров аргона [48]. При повышении температуры традиционные методы перестают адекватно описывать свойства аргона. Это связано с тем, что аналог константы димеризации K_2 при этих условиях принимает отрицательные значения [16].

Значения констант $K_{|i|}$, $\varepsilon_{|i|}$ или $K_{|i\mu|}$, $\varepsilon_{|i\mu|}$, характеризующих отклонения от идеальности, дают важную информацию для исследования кинетики химических реакций в идеальных системах. Например, для расчета констант скоростей для реакции

$$X + Y_2 \rightleftarrows XY + Y$$

необходимо знать потенциал взаимодействия молекул X с молекулой Y_2. Параметры этого потенциала можно определить при анализе зависимости K_{12} от температуры. Константу K_{12}, характеризующую отклонение от идеальности, можно, в свою очередь, найти из зависимости любого равновесного свойства D системы от концентраций молекул X и Y.

5.6. НЕКОТОРЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОПИСАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

При решении прямых и обратных задач химической термодинамики необходимо оценить погрешности определяемых величин.

Одним из основных источников погрешностей расчета свойств системы в целом служит замена бесконечных обобщенных рядов их конечными суммами. Эти погрешности могут быть определены точно, если известны строгие неравенства для констант $\varepsilon_{|i|}$ и $K_{|i|}$ вида

$$\varepsilon'_{|i|} \leqslant |\varepsilon_{|i|}| \leqslant \varepsilon''_{|i|}; \qquad K'_{|i|} \leqslant |K_{|i|}| \leqslant K''_{|i|}$$

Для некоторых модельных систем такие неравенства для констант $K_{|i|}$ известны. Они приведены в [49].

При исследовании вопросов об однозначности определения констант $K_{|i|}$, $\varepsilon_{|i|}$ или $K_{|iF|}$, $\varepsilon_{|iF|}$ из экспериментальных данных следует выделить несколько различных задач. Указанные константы из экспериментальной зависимости D или D_F от $\rho_1,\ldots,\rho_k$ всегда определяются неоднозначно. Это связано с тем, что опытные данные содержат конечное число точек, через которые можно провести бесконечное число различных полиномов. Например, если экспериментальные данные о зависимости давления P от концентрации ρ содержат N точек: $(P_1, \rho_1),\ldots,(P_N, \rho_N)$, то через эти точки можно точно провести любой полином, полученный из (27) с произвольными индексами $i_1,\ldots,i_N$:

$$\rho - \frac{P}{kT} = l_{i_1}\left(\frac{2P}{kT} - \rho\right)^{i_1} + \ldots + l_{i_N}\left(\frac{2P}{kT} - \rho\right)^{i_N}$$

С использованием последнего уравнения можно определить интерполяционные коэффициенты $l_{i_1},\ldots,l_{i_N}$.

Поэтому важное значение приобретает разработка строгого математического определения о том, как следует понимать однозначность нахождения равновесных констант путем решения обратных задач. Эти вопросы рассмотрены в [18, 40, 42]. Из экспериментальной зависимости D от $\rho_1,\ldots,\rho_k$ искомые константы $K_{|i|}$, $\varepsilon_{|i|}$ всегда находят по соотношениям

$$\overline{K}_{|i|} = K_{|i|} + \varphi_{1i}, \qquad \overline{\varepsilon}_{|i|} = \varepsilon_{|i|} + \varphi_{2i}$$

Аналогичные соотношения справедливы и для найденных из опыта констант $K_{|iF|}$ и $\varepsilon_{|iF|}$. Значения функций φ_{1i} и φ_{2i} зависят от вида используемого обобщенного ряда, от способа обработки экспериментальных данных (метод наименьших квадратов и др.), от погрешностей первоначально измеряемых данных и т. д.

Рассмотрим понятие асимптотической однозначности. Константу $K_{|i|}$ можно определить асимптотически однозначно, если существуют такие условия B_{1i}, при которых $\lim\limits_{B_{1i}} \varphi_{1i} = 0$. Аналогично, если существуют условия B_{2i} такие, что $\lim\limits_{B_{2i}} \varphi_{2i} = 0$, то константу $\varepsilon_{|i|}$ можно определить асимптотически однозначно.

При выполнении условий B_{1i} и B_{2i} будем иметь

$$\lim_{B_{1i}} \overline{K}_{|i|} = K_{|i|} \quad \text{и} \quad \lim_{B_{2i}} \overline{\varepsilon}_{|i|} = \varepsilon_{|i|}$$

На основании этого константы $K_{|i|}$ и $\varepsilon_{|i|}$ можно назвать предельными константами по отношению к определяемым $\overline{K}_{|i|}$ и $\overline{\varepsilon}_{|i|}$ из экспериментальной зависимости D от $\rho_1,\ldots,\rho_k$. Предельными константами к $\overline{K}_{|iF|}$ и $\overline{\varepsilon}_{|iF|}$, определяемым из опыта, являются константы $K_{|iF|}$ и $\varepsilon_{|iF|}$.

Константы $\overline{K}_{|i|}$, $\overline{\varepsilon}_{|i|}$ или $\overline{K}_{|iF|}$, $\overline{\varepsilon}_{|iF|}$, найденные из экспериментальных данных, при интерпретации следует считать равными константам $K_{|i|}$, $\varepsilon_{|i|}$ или соответственно $K_{|iF|}$, $\varepsilon_{|iF|}$. О погрешностях, возникающих при таком отождествлении, можно судить, если оценить значения φ_{1i} и φ_{2i}. Методы таких оценок предложены в [40].

* * *

Из проведенного анализа следует, что новые методы в теории химических равновесий позволяют реально решать многие

задачи, представляющие интерес для химии и смежных с ней областей. При этом они имеют более широкую область применимости по сравнению с традиционными и позволяют установить ряд новых закономерностей в теории растворов Более того, анализ общего состояния теории химических равновесий показал, что всегда реально существуют такие системы, для которых традиционные методы расчета приводят к неадекватным результатам Совместное использование метода независимых частиц и метода ансамблей Гиббса устраняет эти недостатки.

Показано, что «истинными» константами химических равновесий и удельными свойствами химических соединений, участвующих в этих реакциях в растворах, являются константы, которые найдены из зависимости свойств систем от концентраций растворенных веществ при постоянных химических потенциалах компонентов растворителя. Рассмотренные в статье методы позволяют вычислять «истинные» характеристики химических равновесий из более доступных экспериментальных данных

5.7. ЛИТЕРАТУРА

1 **Белеванцев В. И., Пещевицкий Б. И.** Исследование сложных равновесий в растворах Новосибирск, Наука, 1978 256 с
2 **Щербакова Е. С., Бугаевский А. А., Карпов И. К. и др.** Математические вопросы исследования химических равновесий/Под ред В Н Кумок Томск, ТГУ, 1978 232 с
3 Математика в химической термодинамике/Под ред Г А Коковина Новосибирск, Наука, 1980
4 Математические проблемы химической термодинамики/Под ред В А Михайлова и Г А Коковина Новосибирск, Наука, 1980
5 **Россоти Р., Россоти Х.** Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах Пер с англ/Под ред Д И Рябчикова М, Мир, 1965
6 **Бугаевский А. А.** Расчет химических равновесий в растворе Харьков, ХГУ, 1980 135 с
7 **Бьеррум Я.** Образование аминов металлов в водном растворе Пер с англ/Под ред И В Тананаева М, Издатинлит, 1961 308 с
8 **Яцимирский К. Б., Васильев В. П.** Константы нестойкости комплексных соединений М, Изд во АН СССР, 1959 206 с
9 **Полле Э. Г.** — Усп химии, 1974, т 43, № 8, с 1337—1358
10 **Полторак О. М., Чухрай Е. С.** — В кн Успехи биоорганического катализа М, МГУ, 1979, с 57—105
11 **Курганов Б. И.** Аллостерические ферменты М, Наука, 1978 248 с
12 **Волькенштейн М В.** Молекулярная биофизика М, Наука, 1975 616 с
13 **Тенфорд Ч.** Физическая химия полимеров Пер с англ/Под ред Г Л Слонимского М, Химия, 1965 772 с
14 Термодинамические свойства индивидуальных веществ Справочник/Под ред В П Глушко М, Наука, 1978, т 1 496 с
15 **Смирнова Н. А.** Методы статистической термодинамики в физической химии М, Высшая школа, 1973 480 с
16 **Мейсон Э., Сперлинг Т.** Вириальное уравнение состояния Пер с англ/Под ред В В Сычева М, Мир, 1972 280 с
17 **Пряхин А. Н.** — Вестн МГУ Химия, 1980, т 21, № 5, с 411—423
18 **Пряхин А. Н** — ЖФХ, 1982, т 55, № 9, с 2124—2135
19 **Пряхин А Н** — Там же, 1981, т 54, № 4, с 973—976
20 **Хилл Т.** Статистическая механика Пер с англ/Под ред С В Тябликова М, Издатинлит, 1960
21 **Ландау Л. Д, Лифшиц Е. М.** Статистическая физика 2-е изд М, Наука, 1964 568 с
22 **Исихара А.** Статистическая физика Пер с англ/Под ред Д Н Зубарева М, Мир, 1973 472 с
23 **Пряхин А. Н.** — Вестн МГУ Химия, 1980, т 21, № 6, с 550—553
24 **Пряхин А. Н.** — Там же, 1981, т 22, № 1, с 39—43
25 **Пряхин А. Н.** — Там же, 1980, т 21, № 2, с 152—155
26 **Пряхин А Н.** — ЖФХ, 1980, т 53, № 6, с 1602—1605
27 **Пряхин А. Н.** — Вестн МГУ Химия, 1980, т 21, № 4, с 334—338
28 **Пряхин А Н** — ЖФХ, 1980, т 53, № 9, с 2410 2412
29 **Пряхин А. Н.** — Вестн МГУ Химия, 1980, т 21, № 3, с 237—240
30 **Пряхин А. Н.** — ЖФХ, 1980, т 53, № 9, с 2407—2410
31 **Пряхин А. Н.** — Там же, 1981, т 54, № 1, с 78—81
32 **Пряхин А. Н.** — Вестн МГУ Химия, 1981, т 22, № 2, с 166—171
33 **Пряхин А. Н.** — ЖФХ, 1980, т 53, № 6, с 1484—1488
34 **Mayer J E.** — J Chem Phys, 1937, v 5, p 67—73
35 **Крокстон К.** Физика жидкого состояния Пер с англ/Под ред А И Осипова М, Мир, 1978
36 **Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П.** Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях М, Химия, 1975 384 с
37 **Mc. Millan W. G., Mayer J. E.** — J Chem Phys, 1945, v **13, p. 276.**
38 **Hill T L.** — J Chem Phys, 1959, v 30, p 93—97
39 **Оно С, Кондо С.** Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях Пер с англ/Под ред И З Фишера М, Издатинлит, 1963 292 с
40 **Пряхин А. Н.** — Вестн МГУ Химия, 1981, т 22, № 4, с 346—350
41 **Пряхин А. Н** — Там же, 1981, т 22, № 5, с 462—466
42 **Пряхин А. Н.** — ЖФХ, 1982, т 52, № 3, с 800—802
43 **Фаулер Р, Гугенгейм Э.** Статистическая термодинамика Пер с англ/Под ред В. Г. Левича М, Издатинлит, 1949 612 с
44 **Анашкин М Г, Вилков Л В., Спиридонов В. П и др.** Теоретические основы газовой электрографии М, Изд во МГУ, 1974 228 с
45 **Уитли П.** Определение молекулярной структуры Пер с англ/Под ред М Е Дяткиной М, Мир, 1970 296 с
46 **Клопфенштейн Ч. Е., Уилкинс Ч. Л.** Применение ЭВМ в химических и биохимических исследованиях. Пер с англ/Под ред А Ф Васильева М, Химия, 1976 296 с
47 **Шахпаронов М. И.** Введение в современную теорию растворов М, Высшая школа, 1976 296 с
48 **Tanaka Y., Yoshino K.** — J Chem Phys, 1970, v 53, p 2012—2030
49 **Рюэль Д.** Статистическая механика. Пер с англ/Под ред Р А Минлоса М., Мир, 1971 568 с

NEW METHODS IN THE THEORY OF CHEMICAL EQUILIBRIUM

A N Pryakhin

Summary

New methods of analyzing chemical equilibrium are examined The application of these methods to solving a number of problems of chemical thermodynamics is examined and to describing the properties of the systems as a whole The advantage of the new methods lies in their much wider range of applicability to studies of chemical equilibrium than traditional methods Apart from being much more rigorous, they help to determine new regularities linking together experimental data

It is shown that there always exist systems, which when traditional methods of investigating chemical equilibrium are used, produce inconclusive results The methods described in this paper eliminate these shortcomings and make it possble to calculate the «real» characteristics of chemical equilibrium even in cases when traditional methods are known to be inapplicable What is more, this applies to ideal and non ideal systems in the same way through a similar systems of equations

УДК 539.142+541.8

6. РАСЧЕТЫ ЭФФЕКТОВ СОЛЬВАТАЦИИ

Б. Я. Симкин, И. И. Шейхет

Институт физической и органической химии при Ростовском государственном университете им. М. А. Суслова

Квантовохимические методы расчета достигли такого развития, что при правильном выборе метода позволяют с хорошей точностью воспроизвести все важнейшие характеристики основных и возбужденных состояний молекул. Хотя обычно химические и физико-химические эксперименты проводят в растворах, а расчеты чаще всего относят к вакууму, в большинстве случаев можно пренебречь влиянием сольватации и сравнить результаты экспериментов и расчетов.

В то же время существуют такие аспекты поведения молекул в растворах, которые зависят от растворителя и фактически определяются его свойствами. К ним, например, относятся положение таутомерного равновесия в средах разной полярности, изменение скоростей S_N2-реакций в апротонных диполярных растворителях на 5—6 порядков, обращение кислотности толуола и воды в газовой фазе и в растворе, существенное изменение конформации биологически важных молекул в растворах, сольватохромные сдвиги полос поглощения и люминесценции и многие другие.

Все они требуют проведения расчетов эффектов сольватации. Трудности расчета этих эффектов обусловлены тем обстоятельством, что физика жидкостей, на которой должна базироваться модель растворителя, находится в поре становления и по остроумному замечанию Крокстона «не страдает от отсутствия проблем». Вследствие этого в настоящее время не существует единого подхода к теоретическому описанию влияния растворителя на физико-химический эксперимент, что может вызвать порой у исследователей, не работающих в области теории межмолекулярных взаимодействий, но так или иначе сталкивающихся с теоретическими работами, чувство неудовлетворенности.

На самом деле не существует «хороших» и «плохих» методов, а есть только соответствие метода решаемой задаче. Из-за ограниченного объема обзора мы рассмотрим лишь некоторые методы учета сольватации, представляющие теоретический и экспериментальный интерес, но надеемся, что этого будет достаточно, чтобы у читателя возникло правильное представление о применимости каждого подхода. Особое внимание мы уделяем вопросам «как и зачем это делается», поскольку именно

понимание основ метода и в определенной степени способов его реализации позволяет оценить возможности и область применения.

Расчет эффектов сольватации связан с нахождением волновой функции растворенной молекулы, т. е. с решением уравнения Шредингера для этой молекулы с учетом растворителя. Принципиально такая задача может быть решена квантовохимически в рамках супермолекулярного подхода, при котором растворенная молекула и максимально возможное число молекул растворителя считаются единой системой (супермолекулой). Этот метод не ограничивает круг рассматриваемых физико-химических проблем. Его адекватность действительности определяется точностью используемой квантовохимической схемы расчета. Однако реализация всех возможностей этого подхода ограничена вычислительными трудностями и большими затратами времени ЭВМ. Например, расчет молекулы пиридина и всего лишь десяти окружающих ее молекул воды с помощью неэмпирических методов в валентном базисе с оптимизацией структуры комплекса требует, по нашим оценкам, более сотни часов работы ЭВМ класса ЕС 1022.

В связи с этим расчет эффектов сольватации чаще всего проводят на модельном уровне. Прежде всего упомянем построение модельных гамильтонианов и определение структуры раствора с помощью машинного эксперимента. Основной идеей методов модельного гамильтониана является добавление к гамильтониану растворенной молекулы возмущающего члена, описывающего в максимально простой форме влияние растворителя. Многочисленные оценки показывают, что основной вклад в межмолекулярное взаимодействие вносит электростатика. Это позволяет считать молекулы растворителя точечными зарядами или диполями и описать их поляризующее влияние на растворенную молекулу. Еще более простой способ заключается в бесструктурном представлении среды, когда растворенную молекулу рассматривают в поляризуемом диэлектрике. Даже столь грубая модель часто позволяет правильно предсказать многие эффекты растворителя, например, конформации молекул в растворах, дипольные моменты и др.

При моделировании растворителя точечными зарядами или диполями, так же как и в методе супермолекулы, необходимо знать структуру раствора. Чаще всего при ее определении руководствуются качественными соображениями или пользуются картами молекулярного электростатического потенциала растворенной молекулы. В обоих случаях не учитывается взаимодействие молекул растворителя друг с другом.

Развивающиеся интенсивно в последние годы методы машинного эксперимента (метод молекулярной динамики, метод Монте-Карло, оптимизационные методы) показали, что для правильного определения положений молекул растворителя, вступающих в непосредственный контакт с растворенной молекулой

(первая координационная сфера), необходимо учесть их взаимодействие не только друг с другом, но и с молекулами второй и в ряде случаев третьей координационной сферы. В связи с этим именно методы машинного эксперимента, оперирующие большим числом молекул растворителя (до 500), позволяют в принципе правильно определить структуру сольватных оболочек. Рекордным является проведенный Клементи расчет сольватации участка двойной спирали ДНК, окруженного 477 молекулами воды.

Учет такого числа молекул возможен только при простом способе описания их взаимодействий. Это достигается построением межмолекулярных потенциалов, аппроксимирующих в аналитической форме либо данные квантовохимических расчетов, либо экспериментальные значения.

Метод молекулярной динамики заключается в решении на ЭВМ уравнений движения Ньютона для системы многих тел, в данном случае молекул растворителя. Это дает возможность исследовать динамику достижения равновесия и кинетические процессы. В методе Монте-Карло реальная динамика заменяется рассмотрением стохастических (вероятностных) процессов, в которых различные состояния раствора генерируются случайным образом. Упомянутые методы позволяют учесть влияние температуры на термодинамику и структуру раствора.

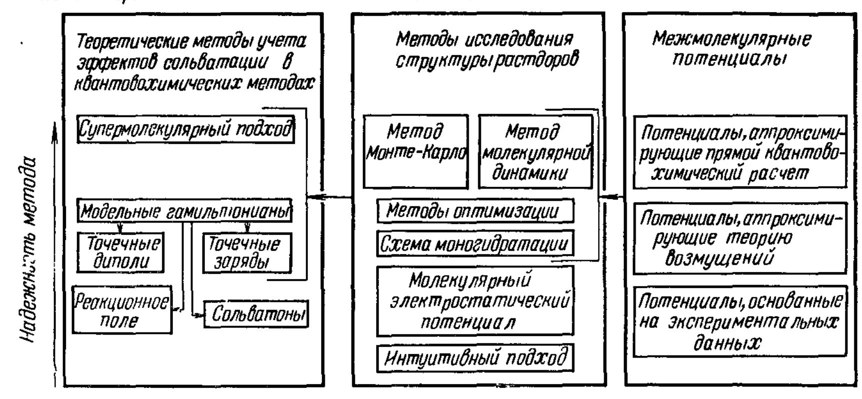
В большинстве расчетов эффектов сольватации в качестве растворителя рассматривают воду. Это связано с несколькими обстоятельствами: вода является биологически важным растворителем; обладает высокой полярностью, что делает корректным использование метода точечных зарядов и диполей; существование водородных связей сильно облегчает задачу поиска мест локализации молекул растворителя; малое число атомов в молекуле H_2O позволяет включить в расчет достаточно большое число этих молекул.

В настоящее время многие методы теории сольватации развиваются параллельно и независимо. Мы стремились показать связь между ними и возможность их комбинирования; в этом нам видится перспектива развития исследований в этой области.

В обзоре рассмотрены и систематизированы современные теоретические методы учета влияния растворителя в химических процессах, дана сравнительная характеристика этих методов. Подробно проанализированы способы построения модельных гамильтонианов в микроскопическом и макроскопическом приближениях.

Ниже приведена схема рассмотренных методов, позволяющая представить состояние проблемы и сориентироваться в построении обзора.

Схема теоретических методов исследования растворов. Соотношение возможностей и взаимная связь



Надежность методов, включенных в схему, растет снизу вверх. Методы модельных гамильтонианов распадаются на методы точечных зарядов и диполей, а также на модели реакционного поля и сольватонов. Горизонтальные стрелки означают, что квантовохимические методы учета эффектов сольватации требуют (для своего корректного применения) использовать методы исследования структуры растворов, последние же зависят от способов построения межмолекулярных потенциалов.

СОДЕРЖАНИЕ

6.1. МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ КОНТИНУАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ РАСТВОРОВ

Наиболее простой и не требующий дополнительных затрат времени ЭВМ метод учета влияния растворителя предполагает отсутствие поляризующего влияния растворителя на электронную структуру растворенной молекулы. В этом случае полная энергия молекулы в растворителе имеет вид

$$E = E_0 + E_{сольв} \qquad (1)$$

где E_0 — энергия изолированной молекулы, которую вычисляют тем или иным квантовохимическим методом; $E_{сольв}$ — энергия сольватации растворенной молекулы (энергия взаимодействия со средой).

Применение этого приближения ограничено случаем насыщенных молекул, для которых электронное распределение и такие геометрические характеристики, как длины связей и валентные углы, мало зависят от полярности среды.

В основе подавляющего большинства расчетов, использующих соотношение (1), лежит теория Синаноглы [1]. Энергию взаимодействия растворенной молекулы с растворителем можно представить в виде суммы следующих вкладов:

$$E_{сольв} = E_{эл} + E_{дисп} + E_{пол} + E_{отт} \quad (2)$$

где $E_{эл}$ — электростатическая энергия взаимодействия постоянного и индуцированного дипольных моментов растворенной молекулы с растворителем; $E_{дисп}$ — дисперсионная энергия; $E_{пол}$ — энергия образования полости в диэлектрике, в которую помещается растворенная молекула, $E_{отт}$ — энергия отталкивания валентно-несвязанных атомов

Значение $E_{отт}$ велико только при межмолекулярных расстояниях, меньших суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов. Энергией отталкивания, как правило, пренебрегают из-за отсутствия информации о распределении молекул растворителя вокруг растворенной молекулы.

Рассмотрим более подробно способы расчета составляющих энергии сольватации. Наибольший вклад в энергию сольватации вносит электростатическое взаимодействие $E_{эл}$. Формулы для его расчета основаны на теории диэлектриков Онзагера [2]. Предполагают [3], что молекула находится в сферической полости радиуса *a*, вырезанной в изотропном диэлектрике с диэлектрической проницаемостью ε, т. е. пренебрегают короткодействующим взаимодействием. С учетом сделанных ограничений электростатическая энергия равна

$$E_{эл} = -\vec{m}\cdot\vec{R} \quad (3)$$

где $\vec{m}$ — сумма постоянного дипольного момента и момента, индуцированного растворителем; $\vec{R}$ — реакционное электростатическое поле Онзагера, возникающее вследствие поляризующего влияния растворенной молекулы на среду

В большинстве случаев молекулы не имеют сферической симметрии, но, как показано в [4], выбор полости в виде сферы не вносит существенной ошибки в оценку электростатической энергии. Однако и эту погрешность можно уменьшить, подбирая форму полости по конфигурации молекулы. В ряде работ, например, в [5], расчет электростатической энергии проводился в предположении, что полость имеет форму эллипсоида. В этом случае получаются несколько более громоздкие выражения, работа с которыми, однако, не представляет особой трудности.

Вычисление дисперсионной энергии представляет определенную сложность вследствие того, что она не имеет классического аналога и определяется квантовомеханическими флуктуациями электронной плотности. (Это энергия электростатического

взаимодействия мгновенного дипольного момента одной молекулы с индуцированными и мультипольными моментами других.) Для вычисления дисперсионной энергии можно также использовать схему, предложенную Синаноглы [1], которая была доведена до числовой реализации, например, в [6, 7].

Энергия образования полости $E_{пол}$ совпадает с энергией поверхностного натяжения растворителя на поверхности полости. Для макроскопического случая

$$E_{пол} = \gamma S \quad (4)$$

где γ — коэффициент поверхностного натяжения, *S* — площадь поверхности полости

В микроскопическом случае, каким и является полость вокруг растворенной молекулы, необходимо ввести поправочный коэффициент *k*:

$$E_{пол} = k\gamma S \quad (5)$$

Методы вычисления *k* рассмотрены в [6, 7]. При больших размерах растворенных молекул полость можно считать макроскопической системой и положить $k=1$ [5].

Таким образом, мы рассмотрели вычисление всех вкладов в энергию сольватации (2). Некоторые авторы для вычисления энергии изолированной молекулы применяли квантовохимические методы [6, 7]. Однако наиболее целесообразно комбинирование изложенной схемы учета влияния среды с широко используемыми методами расчета конформаций молекул с помощью атом-атомных потенциалов [5, 8, 9]. Приближение о неизменности электронной структуры молекулы при переходе из вакуума в раствор по своей идее схоже с основным положением моделей атом-атомных потенциалов, предполагающих постоянство свойств атома в различных молекулярных структурах.

Хорошей иллюстрацией возможностей метода является работа Кумбара [9], в которой исследована относительная стабильность *анти-* и *гош*-конформаций ряда фенилэтиламинов в газовой фазе и в средах различной полярности. Показано, что в газовой фазе изученные фенилэтиламины должны существовать полностью (100%) в *гош*-форме. При изменении диэлектрической проницаемости вклад *анти*-структуры возрастает. Например, для бензедрина при ε=21 энергии *анти-* и *гош*-форм выравниваются, что соответствует данным ЯМР в средах аналогичной полярности (ε=25). В водных растворах (ε=78) *анти*-форма в ряде случаев становится преобладающей.

Следует отметить также работы [5—9], в которых изучали конформации биологически важных молекул, таких, как *N*-ацетилглицин, *L*-аланин, ацетилхолин и другие. Согласно проведенным расчетам в наибольшей степени возмущает геометрию растворенной молекулы электростатическое взаимодействие растворенная молекула — растворитель.

6.2. МОДЕЛЬНЫЕ ГАМИЛЬТОНИАНЫ. МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ И МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ

Существенным недостатком соотношения (1) является предположение о неизменности электронной структуры растворенной молекулы при переходе из «свободного пространства» (free space) [6] в раствор, т. е. о постоянстве энергии E_0. Вместе с тем E_0 может существенно меняться, особенно для систем с высокой поляризуемостью. Эту ограниченность расчетных методов можно преодолеть путем построения модельных гамильтонианов растворенных молекул. Запишем общий вид модельного гамильтониана $\hat{\mathscr{H}}$:

$$\hat{\mathscr{H}} = \hat{\mathscr{H}}_0 + \hat{U} \qquad (6)$$

где $\hat{\mathscr{H}}_0$ — гамильтониан изолированной молекулы; $\hat{U}$—оператор, описывающий взаимодействие растворенной молекулы со средой.

При построении оператора $\hat{U}$ необходимо учитывать все типы межмолекулярных сил. Однако такая расчетная схема, реализующая фактически супермолекулярный подход (см. разд. 6.3), требует больших затрат машинного времени. Поэтому при выборе вида модельного гамильтониана обычно учитывают только электростатические взаимодействия, которые преобладают во многих случаях. Это приближение ограничивает круг рассматриваемых задач полярными растворами и процессами, в которых не существенна специфическая сольватация. В зависимости от способа построения оператора U различают макроскопические [10—24] и микроскопические [24—30] модельные гамильтонианы. В основе макроскопического моделирования лежит представление растворителя в виде диэлектрического континуума.

Микроскопическое представление $\hat{U}$ предполагает реальное структурирование молекул растворителя, которые рассматриваются как система точечных зарядов либо точечных диполей. Трудности такого моделирования связаны с необходимостью корректного определения структуры раствора, что является самостоятельной и трудоемкой задачей (см. разд. 6.4). Однако оно позволяет при затратах машинного времени, аналогичных расчету для газовой фазы, учесть влияние растворителя для более широкого круга химических задач, чем при макроскопическом подходе. В первую очередь это относится к исследованию химических реакций в растворе.

Макроскопический модельный гамильтониан должен, в свою очередь, иметь преимущества при описании молекул среды настолько удаленных от растворенной молекулы, что эффекты специфической сольватации становятся пренебрежимо малыми. Перспективно в этой области, по нашему мнению, объединение макроскопического и микроскопического подходов. При этом

за первым из них остается моделирование удаленных областей растворителя.

Рассмотрим макроскопический способ построения U. В основе его лежит предположение о взаимной поляризации среды и растворенной молекулы. Молекула, помещенная в сферу, окруженную диэлектриком, поляризует его, что вызывает ее собственную поляризацию. Этот процесс является самосогласованным. С помощью указанного подхода принципиально возможно исследование химических процессов, происходящих без существенных изменений линейных размеров системы, так как параметром теории является радиус полости.

Работы по макроскопическому моделированию ведутся в основном двумя независимыми группами ученых: Христофферсеном с сотр. [10—12] и Тапиа с сотр. [13—19]. В основе схемы Христофферсена лежит теория Кирквуда для системы точечных зарядов в диэлектрике. Молекула рассматривается как совокупность ядер и электронов, взаимодействующих друг с другом и с поляризованной ими средой. Это дает возможность разложить $\hat{U}$ в ряд по мультиполям растворенной молекулы. Члены этого ряда быстро убывают, и в практических расчетах достаточно учесть не более четырех членов разложения, первые два из которых описывают взаимодействие со средой соответственно заряда молекулы Q и дипольного момента μ:

$$\hat{U}_0 = -{}^1/_2\, \frac{Q}{a}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \qquad (7)$$

$$\hat{U}_1 = -{}^1/_2 \left[\frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1}\, \frac{\mu^2}{a^3}\right] \qquad (8)$$

где a — радиус полости в диэлектрике.

Выражение (7) — уравнение Борна [31] для сольватации иона (для нейтральных молекул $\hat{U}_0 = 0$), выражение (8) — аналог дипольной энергии Онзагера.

Использование точечного распределения зарядов вместо истинной функции плотности заряда, которая определена также и вне сферы, требует включения в гамильтониан (6) еще одного корректирующего члена, который описывает короткодействующее отталкивание электронов растворенной молекулы от электронов растворителя [12]. Этот недостаток метода более последовательно устраняется в подходе Тапиа [13—19]. Добавочную поляризацию среды за счет взаимодействия с растворенной молекулой учитывают с помощью теории самосогласованного реакционного поля (ССРП). Модельный гамильтониан в теории ССРП имеет вид

$$\hat{\mathscr{H}} = \hat{\mathscr{H}}_0 - \vec{\hat{\mu}}\mathbf{g} \langle \Psi | \hat{\mu} | \Psi \rangle \qquad (9)$$

где $\mathbf{g}$ — тензор, определяющий восприимчивость реакционного поля; Ψ — волновая функция растворенной молекулы; $\hat{\mu}$ — оператор дипольного момента

Второй член в (9) является квантовомеханическим аналогом классического выражения (3). Тензор $\boldsymbol{g}$ зависит как от макроскопических свойств раствора, так и от структуры первых сольватных оболочек. В практических расчетах $\boldsymbol{g}$ полагают равным (по аналогии с теорией Онзагера)

$$\boldsymbol{g} = 2\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\frac{1}{a^3}\mathbf{1} \qquad (10)$$

где $\mathbf{1}$ — единичный тензор.

Таким образом, задача нахождения электронного и пространственного строения растворенной молекулы сводится к решению нелинейного уравнения Шредингера:

$$\hat{\mathcal{H}}(\Psi)\Psi = E\Psi \qquad (11)$$

С помощью схемы ССРП рассматривались разнообразные химические задачи: изменение электронной структуры и оптимизация геометрии растворенной молекулы, сдвиг частот ИК-спектров при увеличении полярности среды, механизмы реакций переноса протона и многие другие.

Так, используя квантовохимический метод MINDO/3 с добавкой ССРП [19], Тапиа и Силви определили электронные распределения и геометрию в растворе для различных систем: H_2O, MeOH, MeCN, EtOH, $HCONH_2$ и др. Длины связей в насыщенных системах оказались менее чувствительными к изменению полярности среды, чем валентные углы. Например, валентный угол в молекуле воды уменьшается в растворе на 4°, в то же время длина связи OH увеличивается лишь на 0,0001 нм. В случае сопряженных систем изменение длин связей более существенно (до 0,003 нм). Электронные распределения могут изменяться до 0,2 e, что должно отражаться на химической реакционной способности. Успехом теории Тапиа является теоретическое подтверждение закона Букингема для изменения зависимости силовых констант карбонильных связей от полярности среды, который имеет надежное экспериментальное обоснование [19].

Идея ССРП в последнее время получила дальнейшее развитие. Предложенный недавно [32] метод расчета эффектов сольватации привлекателен тем, что ведет к линейному, в отличие от [13—19], варианту уравнений Хартри — Фока. Однако анализ перспективности и ограничений данной модели в настоящее время затруднен, так как авторы не получили пока численных результатов.

Модельные гамильтонианы, построенные в макроскопическом приближении, сохраняют достоинства и недостатки метода, изложенного в разд. 6.1. К недостаткам можно отнести неучет специфических взаимодействий, бесструктурное представление растворителя вблизи растворенной молекулы и ряд других. Серьезным недостатком является и сильная зависимость

результатов расчетов от радиуса полости. Например, в работе [11] было получено изменение энергии сольватации раствора этана в гексане от —209,9 кДж/моль до —28,0 кДж/моль при варьировании a от $d+r_H$ до $d+2{,}5\ r_H$ (d — расстояние от центра масс растворенной молекулы до самого удаленного атома водорода; r_H — ван-дер-ваальсовый радиус атома H). Это обстоятельство ограничивает возможности метода исследованием процессов в растворе, проходящих с несущественным изменением линейных размеров молекулы или молекулярного комплекса. Положительной характеристикой изложенных подходов является то, что они наиболее удачны для моделирования дальнего порядка. По всей вероятности, перспектива в использовании макроскопического подхода заключается в его комбинации с микроскопическими и супермолекулярными моделями с моделированием растворителя в области, достаточно удаленной от растворенной молекулы.

Обратимся теперь к построению оператора $\hat{U}$ [см. (6)] в микроскопическом приближении. Наиболее сложный вопрос при микроскопическом варианте построения $\hat{U}$ заключается в том, как геометрически расположить точечные заряды или диполи. Самый правильный путь — расчет структуры растворов методами машинного эксперимента и использование полученных данных для расположения молекул растворителя и построения U. Расчеты такого рода, однако, до настоящего времени не проведены.

Чаще всего точечные заряды или диполи располагают не в соответствии с истинной структурой, а согласно определенным правилам. Наиболее простой моделью растворителя в рамках микроскопического подхода является схема «сольватонов» Жано — Клопмана [33, 34], развитая в работах [20, 35—37]. Согласно этой модели [33] каждый атом в растворенной молекуле ассоциирован с частицей среды — сольватоном, заряд которого равен заряду атома, но противоположен ему по знаку. Между сольватонами предполагается отсутствие взаимодействия, а между атомами и сольватонами взаимодействие описывается уравнением

$$E_{вз} = \frac{q_A q_C}{2r_{AC}}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \qquad (12)$$

где q_A и q_C — заряды атома A и сольватона соответственно.

В том случае, когда сольватон C «рожден» атомом A, величина r_{AC} принимается равной эффективному радиусу атома A. Если необходимо оценить взаимодействие сольватона C атома A с «чужим» атомом, например B, то величина $1/r_{BC}$ принимается равной кулоновскому интегралу γ_{AB}.

Первоначально этот метод использовался [21, 22, 34] для оценки энергии сольватации по зарядовому распределению несольватированной молекулы. В дальнейшем, в [20, 35—37],

были разработаны способы включения взаимодействия молекулы с сольватонами (12) в модельный гамильтониан (метод *ab initio* [35], π-электронные методы [23, 36, 37], полуэмпирические всевалентные методы [20, 36]). Изложенный подход широко используется при изучении процессов, связанных с сольватацией. С помощью модели сольватонов было исследовано влияние среды на таутомерные прототропные равновесия [21—23] азометинов и нуклеотидных оснований, электронные спектры поглощения [36, 37], распределение спиновой плотности [36], процессы диссоциации гидридов [20]. Во многих случаях учет растворителя даже в рамках такой простой модели дает согласие с экспериментом, недостижимое при расчете изолированной молекулы. Так, при исследовании зависимости спиновой плотности в анион-радикале бензальдегида от полярности среды [36] расчетные константы СТВ согласуются с экспериментальными данными при $(\varepsilon-1)/2\varepsilon=0{,}38$ (экспериментальные данные относятся к ДМФА, $(\varepsilon-1)/(2\varepsilon=0{,}48)$. Без учета растворителя ($\varepsilon=1$) получаются качественно неверные результаты.

Предсказательные возможности метода сольватонов хорошо иллюстрируются результатами расчетов относительной устойчивости таутомеров нуклеотидных оснований [23]. Использование метода Паризера — Парра — Попла в σ, π-параметризации Дьюара в комбинации со схемой сольватонов дало возможность правильно определить наиболее устойчивую в воде таутомерную структуру. Относительная устойчивость таутомеров в случае цитозина и урацила принципиально отличается от таковой в водных растворах.

Очень интересный подход был разработан в последнее время Клопманом и Андреози [20]. Вводя в модель сольватонов дополнительные параметры, значения которых оцениваются из экспериментальных данных по энтальпиям гидратации, авторы предложили расчетную схему, с хорошей точностью описывающую теплоты образования в водных растворах. Метод MINDO/3 дает возможность рассчитать зависимость энтальпии от межъядерного расстояния X—H при диссоциации гидридов в воде и некоторых других растворителях. Например, вычисленный активационный барьер диссоциации молекулы воды в воде равен 74,9 кДж/моль, экспериментальное значение — 84,5 кДж/моль. Комплекс H^-...OH^- должен существовать в воде согласно расчету при межъядерном расстоянии O—H 0,28 нм — 0,34 нм. В то же время данные расчетов методом MINDO/3 без учета растворителя показывают отсутствие локального минимума, отвечающего этому комплексу.

Метод [20] является весьма перспективным для исследования влияния среды на кислотно-основные свойства, свойства амбидентных ионов, а также для изучения проблемы «тесных» и «разделенных» ионных пар (см., например, [38]). Близок к методу сольватонов по технике, но более точно отражает реальную физическую картину метод возмущения электронной структуры растворенной молекулы точечными зарядами или точечными диполями [24—30]. Слабость этого метода — неоднозначность выбора значений зарядов и диполей, а также определение мест их локализации. По всей видимости, этот подход должен получить интенсивное развитие и апробирование в ближайшие годы в связи с ростом популярности монте-карловых и молекулярнодинамических расчетов структуры растворов. Оператор $\hat U$ в методе возмущения точечными зарядами можно записать в виде

$$\hat U = \sum_{B=1}^{K}\sum_{i=1}^{M}\frac{q_B}{r_{Bi}} - \sum_{B=1}^{K}\sum_{A=1}^{N}\frac{q_B Z_A}{r_{AB}} \qquad (13)$$

где K — число возмущающих точечных зарядов; N и M — соответственно число ядер и электронов растворенной молекулы.

Аналогично для оператора возмущения точечными диполями имеем:

$$\hat U = \frac{1}{f}\left(\sum_{B=1}^{D}\sum_{i=1}^{M}\frac{\vec P_B \vec r_{Bi}}{r^3_{Bi}} - \sum_{B=1}^{D}\sum_{A=1}^{M}\frac{\vec P_B \vec r_{BA} Z_A}{r^3_{BA}}\right) \qquad (14)$$

где D — число возмущающих диполей; $\vec P$ — векторы дипольных моментов; f — обычно функция от ε в [4] — поправочный коэффициент, значения которого получено из точных «супермолекулярных» расчетов.

Рассмотрим один из примеров использования модели точечных зарядов, а именно гидратацию комплекса аммиак — фтористоводородная кислота (NH_3—HF) [25]. Согласно расчетам *ab initio* [39] газофазный комплекс отвечает ковалентной структуре комплекса. Целью работы [25] и аналогичных ей расчетов [28, 30] было исследование влияния гидратации на строение и стабильность этого комплекса. Шесть молекул воды (первая гидратационная оболочка) располагали в соответствии с предположением, что наиболее выгодными местами координации H_2O с комплексом будут положения, отвечающие минимумам энергии взаимодействия одной молекулы H_2O с NH_3—HF (схема моногидратации, см. супермолекулярный подход). Это стандартный прием, который используется обычно в работах с применением методов точечных зарядов и точечных диполей. Иными словами, авторы пренебрегли влиянием молекул растворителя друг на друга.

Вторую сольватную оболочку строили путем добавления молекул воды, связанных водородной связью с первыми шестью. Возмущение точечными зарядами, локализованными на атомах первой оболочки, не привело к существенному изменению вида поверхности потенциальной энергии комплекса. В то же время учет второй оболочки дал возможность авторам сделать вывод о возникновении биполярного иона NH_4^+—F^- в

водных средах. Эти результаты свидетельствуют как о необходимости учета достаточно большого числа точечных зарядов, так, вероятно, и о влиянии мест их локализации на эффекты возмущения.

Использование методов точечных зарядов и точечных диполей требует известной осторожности. Например, исследование таутомерного равновесия цитозина и аденина в водном растворе методом точечных диполей в рамках CNDO/2 [29] показало, что использование стандартных значений ядерных зарядов Z для оценки диполь-ядерных взаимодействий ведет к неверным результатам. Авторы объясняют это дополнительным экранированием, обусловленным валентными электронами, и предлагают ввести эффективное значение

$$Z_{эфф} = Z \exp(-r) \quad (15)$$

Этот вывод, по-видимому, можно распространить и на метод точечных зарядов.

6.3. СУПЕРМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОДХОД

Подход, при котором растворенная молекула и несколько молекул растворителя считают единой системой, получил название супермолекулярного. Идея его достаточно проста: необходимо провести квантовохимический расчет растворенной молекулы с максимально возможным числом молекул растворителя. Супермолекулярное приближение ограничено только возможностями используемого квантовохимического метода и способно в принципе описывать все эффекты сольватации. Основное преимущество его — способность учета специфической сольватации. Эта схема не требует привлечения модельных представлений и позволяет рассматривать ряд химических процессов в растворителе, исследование которых принципиально недоступно в рамках всех остальных методов учета эффектов сольватации. К таким процессам, например, можно отнести перенос заряда между молекулами в растворе и химические реакции, протекающие через молекулы растворителя.

Требуемое время ЭВМ для расчетов с помощью супермолекулярного подхода достаточно велико по сравнению с временем вычислений в приближении модельных гамильтонианов (здесь оно практически совпадает с затратами на расчет изолированной молекулы). Как известно, трудоемкость квантовохимического расчета пропорциональна N^3 (N — число базисных функций) для полуэмпирических схем и N^4 — для методов *ab initio*. Если в схеме модельных гамильтонианов N одинаково для изолированной и сольватированной молекулы, то супермолекулярный подход увеличивает базис до суммы базисов изолированной молекулы и молекул растворителя.

При супермолекулярном подходе возникают два принципиальных момента: выбор метода расчета и выбор структуры

сольватной оболочки. Энергия взаимодействия двух или нескольких молекул может быть вычислена как с помощью неэмпирических, так и полуэмпирических методов. При неэмпирических методах весьма существен способ определения энергии взаимодействия [40]. Обычно энергию взаимодействия* двух подсистем А и В ($\varepsilon_{вз}$) вычисляют согласно уравнению

$$\varepsilon_{вз} = E_{AB} - \varepsilon_A - \varepsilon_B \quad (16)$$

где ε_A и ε_B — энергии подсистем А и В, вычисленные с использованием базисного ряда изолированной подсистемы.

Использование такого усеченного (*truncated*) базиса, как показано в работах [47—49], приводит к ошибке в определении энергии взаимодействия из-за суперпозиции базисных рядов (BSSE — Basis Set Supperposition Error), которая связана с тем, что для вычисления энергий А, В и АВ используются различные базисные наборы. Более точно энергия взаимодействия может быть вычислена с помощью так называемого метода уравновешивания (CP — Counterpoise Method) [(50)], согласно которому энергия взаимодействия равна

$$E_{вз} = E_{AB} - E_A - E_B \quad (17)$$

где E_A и E_B — энергии подсистем А и В, вычисленные с тем же базисом, который используется при расчете E_{AB} (т е сумма базисов А и В).

Более подробно проблема BSSE и способы ее решения рассмотрены в работе Колоса [51].

Ошибки BSSE, как и следует ожидать, уменьшаются при расчете изменения энергии взаимодействия при последовательном увеличении числа молекул растворителя. Иллюстрацией этого является сравнение теоретических и экспериментальных кривых энтальпий, $\Delta H_{n,\ n-1}$ при добавлении от одной до пяти молекул аммиака и воды к NH_4^+ [52], приведенных на рис. 6.1. Аналогичные данные по OH^- можно найти в обзоре Пюльмана [53]. Расчеты были проведены по уравнению (17) в минимальном STO-3G базисе.

Весьма перспективны для расчета межмолекулярных взаимодействий минимальные базисные ряды [51], результаты расчетов по которым сравнимы с данными, полученными с помощью расширенных рядов [53]. При правильном выборе базиса результаты расчетов энергий межмолекулярных взаимодействий и взаимной ориентации по методу *ab initio* являются достаточно надежными.

Существенно иная картина возникает при использовании полуэмпирических методов (CNDO/2, INDO, MINDO/3). Наи-

* Мы не будем останавливаться здесь на теории возмущений Маррела, Рандича, Вильямса [41, 42] и Салема [43, 44], позволяющей иным способом вычислять энергию взаимодействия двух систем. Подробное рассмотрение методов теории возмущений, начиная с работы Лондона [45], можно найти в обзоре [46]

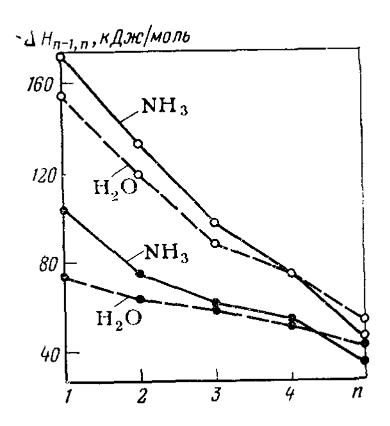


Рис. 6.1. Теоретические (верхние) и экспериментальные (нижние) кривые изменения энтальпий сольватации при последовательном учете при расчете от 1 до 5 молекул NH_3 и H_2O к сольватируемому иону NH_4^+.

более последовательно были исследованы возможности метода CNDO/2. Общий вывод всех этих работ: метод CNDO/2 непригоден для определения взаимной ориентации двух молекул и энергии их взаимодействия. Так, исследуя взаимодействие воды с оксипиридинами, авторы работы [54] пришли к заключению, что метод CNDO/2 переоценивает энергию связывания для плоских конфигураций в 2 раза, а для неплоских — в 9 раз. Укажем также на неправильное определение по методу CNDO/2 наиболее стабильного димера воды [50]. Попытка репараметризации метода CNDO/2 была сделана в работе [55]. Параметры выбирали так, чтобы передать зависимость полной энергии от межмолекулярных расстояний для комплексов, изученных экспериментально или неэмпирическими методами. К сожалению, эту весьма перспективную методику пока широко не проверили. Методы INDO и MINDO/3 также следует применять с большой осторожностью для исследования межмолекулярных взаимодействий [56—58]. О модификации метода INDO [59] и ее применении к изучению молекулярных комплексов недавно сообщено Липинским [60, 61].

Более надежные по сравнению с методами INDO, CNDO/2, MINDO/3 результаты расчетов геометрии и энергий образования комплексов получаются с помощью метода PCILO [62—65] и неэмпирической приближенной схемы PRDDO [66]. Это улучшение результатов относится прежде всего к расчетам комплексов с водородной связью.

Перейдем теперь к рассмотрению способов построения сольватной оболочки. Наиболее строгим методом в рамках супермолекулярного подхода является изучение поверхности потенциальной энергии системы: растворенная молекула плюс максимально возможное (для данного класса ЭВМ и используемого квантовохимического метода расчета) число молекул растворителя. Однако нахождение глобального минимума для такой многомерной поверхности настолько сложно, что расчеты такого рода вряд ли станут доступны в ближайшее время.

Чаще всего, в связи с этим, поступают следующими двумя способами: а) располагают молекулы растворителя в областях наибольшего взаимодействия, а для более точной их локализации проводят частичную минимизацию [67—70] (взаимодействием молекул растворителя друг с другом пренебрегают) и б) изучают поверхность потенциальной энергии системы: растворенная молекула плюс одна молекула растворителя, выделяя локальные минимумы, которые затем уточняют путем последовательного добавления еще нескольких молекул растворителя и учета их взаимодействия между собой. Определение областей максимального взаимодействия растворенной молекулы с отдельными молекулами растворителя в целях уменьшения вычислительных трудностей чаще всего проводят с помощью метода молекулярного электростатического потенциала (МЭП). В основе метода лежит предположение о преобладании электростатического вклада в полную энергию межмолекулярного взаимодействия [71].

Согласно схеме [72, 73] взаимодействие единичного положительного заряда с молекулами можно записать в виде

$$V(r_i) = -\int \frac{\rho}{r_i}\,d\tau + \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} \qquad (18)$$

где первый и второй члены описывают соответственно электронное притяжение и ядерное отталкивание, ρ — функция распределения электронной плотности; Z_α — заряды ядер

Если вычислить значение молекулярного электростатического потенциала $V(r_i)$ во всей окружающей растворенную молекулу области, можно определить минимумы потенциала, в которых должны фиксироваться молекулы растворителя.

Несколько отличное от МЭП приближение (процедура перекрывающихся мультиполей) для расчета электростатических взаимодействий предложено в лаборатории Пюльманов [74, 75] (OMTP — Overlap Multipole Procedure). Его отличительной чертой является использование многоцентрового мультипольного разложения электронной плотности; электростатическая энергия взаимодействия молекул заменяется энергией взаимодействия двух рядов мультиполей. Проведенное в [76] сравнение минимумов полной энергии взаимодействия урацила и цитозина с молекулами воды с рассчитанными минимумами с помощью OMTP свидетельствует о приемлемости такого электростатического приближения (положения минимумов в большинстве случаев совпадают).

С помощью расчета только электростатических взаимодействий в ряде случаев (взаимодействующие молекулы должны быть достаточно полярны) возможно при фиксированных расстояниях, не меньших, чем равновесные, получить достоверную информацию об энергетически выгодных положениях молекул растворителя.

Возможности супермолекулярного подхода хорошо иллюстрирует, например, работа Ремко [77]. В ней анализируется возможность стабилизации биполярного комплекса $RCOO^-$.... HPy^+ под влиянием растворителя. Согласно данным ИК-спект-

роскопии [78] перенос протона в комплексе RCOOH...Py не происходит в отсутствие воды. Добавление трех молекул воды на одну кислотно-основную пару позволяет зафиксировать перенос протона. При 30 молекулах воды на пару наблюдается 100%-ное содержание биполярного комплекса.

Используя метод PCILO, автор [77] провел расчеты энергетического профиля реакции переноса протона в димере $RCOOH^{-}....Py^{+}$. Минимум, соответствующий переносу протона, появлялся при супермолекулярном подходе при учете не менее трех молекул воды. Возможности метода не позволили учесть большее число молекул растворителя. Указанный результат свидетельствует о целесообразности использования схемы для изучения ионных пар в растворах. Наиболее последовательно супермолекулярный метод развит в работах Пюльманов (см. обзор [53], а также более поздние работы [76, 79, 80]). Остановимся на недавней работе Пюльмана с сотр. [76]. Впервые в рамках супермолекулярного подхода был выполнен расчет структуры сольватной оболочки нуклеотидных оснований в схеме полигидратации (прямое нахождение минимума гиперповерхности для основания плюс nH_2O в приближении ОМТР). Ниже приведена схема полигидратации аденина четырьмя и пятью молекулами воды (цифры — энергия взаимодействия данной молекулы H_2O с основанием, кДж/моль):

Добавление одной молекулы воды существенно изменяет гидратацию аминогруппы. Это свидетельствует о том, что структура сольватной оболочки существенно зависит от числа молекул растворителя, подлежащих рассмотрению. Более того, как показывают наши расчеты аналогичных систем по методу Монте-Карло [81], для получения правильного строения первой координационной сферы (сольватной оболочки) в ряде случаев необходимо учесть по меньшей мере число молекул растворителя, позволяющих сформировать вторую сферу. Такая ситуация возникает, по всей вероятности, из-за сильных взаимодействий молекул воды между собой, обычно не уступающих по энергии системе вода — растворенная молекула. Можно предположить, что в случае менее специфичных и менее полярных растворителей структурирование вокруг растворенной молекулы будет в большей степени определяться свойствами последней.

По нашему мнению, изучение структуры сольватной оболочки в рамках супермолекулярного подхода является в настоящее время нереальной задачей. Наиболее перспективна комбинация супермолекулярного подхода с методом молекулярной динамики и методом Монте-Карло, оставляющая за последними определение структуры сольватной оболочки. При известной структуре оболочки исследование электронного, а также геометрического строения растворенной молекулы можно проводить в приближении супермолекулы. Комбинация супермолекулярного подхода и континуальной модели растворителя была предложена М. Ньютоном [82] и независимо от него группой Кристофферсена [12]. Большое число примеров использования супермолекулярного приближения можно найти в обзоре Клопмана и Андреози [83].

6.4. ПРЯМЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА СТРУКТУРЫ РАСТВОРОВ

Анализ рассмотренных методов показывает, что ни один из них не дает возможности получения точной информации о строении сольватных оболочек. Более того, для многих из них, например, для метода возмущения точечными зарядами или диполями, требуется знать структуру раствора. Теоретическое моделирование структуры растворов является в настоящее время одной из наиболее интенсивно развивающихся областей исследования сольватационных процессов. С помощью таких методов, как супермолекулярный подход и МЭП, возможно в лучшем случае определить места локализации нескольких молекул растворителя. Получение полной картины строения координационных сфер возможно лишь с помощью принципиально новых методов исследования проблемы многих тел, таких, как метод молекулярной динамики (ММД), метод Монте-Карло (ММК) и ряда других [40, 84—86]. Эти методы, хотя и относятся к теоретическим, но занимают промежуточное место между теорией и экспериментом [110], в связи с чем их зачастую называют методами числового эксперимента. В этих методах свойства реального раствора моделируются с помощью сравнительно небольшого числа (от 50 до 500) единиц.

6.4.1. АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Все методы расчета структуры растворов основаны на использовании достаточно простого аналитического выражения для потенциальной энергии системы многих тел. В общем виде

потенциал межмолекулярного взаимодействия системы из n частиц (молекул) можно разложить на двух-, трех- и n-частичные вклады:

$$V = \Sigma V(i, j) + \Sigma V(i, j, k) + \ldots + \Sigma V(i, j, \ldots, n) \quad (19)$$

Чаще всего в разложении (19) оставляют только первую сумму (приближение аддитивности), считая остальные слагаемые малыми либо стараясь эффективно учесть их в двухчастичных членах *. Более того, двухчастичные члены $V(i, j)$ вычисляют с помощью суммы потенциальных энергий взаимодействия атомов соответствующих молекул $U(r_{mn})$ (атом-атомные потенциалы)**

$$V_{ij} = \Sigma U(r_{mn}) \quad (20)$$

где r_{mn} — расстояние между атомом m i-ой молекулы и атомом n j-ой.

Различный выбор вида функций $U(r_{mn})$, а также способы оценки входящих в них параметров определяют типы атом-атомных потенциалов. Существуют три принципиально отличных варианта оценки параметров межмолекулярных потенциалов.

В первом из них константы подбирают так, чтобы удовлетворить некоторым экспериментальным данным. Такие потенциалы обладают тремя существенными недостатками: входящие в них члены разложения не имеют физического смысла, что затрудняет интерпретацию и понимание природы явления; потенциалы не переносимы, т. е. пригодны только для решения узкого круга задач, для которых они подбирались; последнее обстоятельство привело к тому, что существует слишком много систем потенциалов (см., например, [88—91]). Это затрудняет их выбор для соответствующей задачи.

Второй вариант — формально-математическая аппроксимация кривых межмолекулярного потенциала, получаемых из расчетов *ab initio*, разложением в ряд по некоторым простым функциям [40, 92, 93]. Подобные схемы атом-атомных потенциалов начали разрабатываться в последние годы, и их использование представляется нам наиболее перспективным. Методически такие атом-атомные потенциалы получают следующим образом: рассчитывают энергии взаимодействия различных ориентаций и положений двух молекул по уравнению (20); выбирают вид функций атом-атомного взаимодействия, в которые входят варьируемые параметры; с помощью методов аппроксимации, например, методом наименьших квадратов, определяют неизвестные параметры.

Недостатком большинства потенциалов, построенных по данным квантовохимических расчетов, является их полная непереносимость на другие пары молекул, состоящих из тех же атомов. Однако полученный указанным методом потенциал, по-видимому, является лучшим для расчета свойств того раствора, для которого он строился. Квантовохимические методы расчета позволяют исследовать взаимодействие молекул при любых возможных ориентациях и положениях. Эксперимент такой информации дать не может, и имеют дело чаще всего с минимально-энергетическими конфигурациями.

Построению переносимых атом-атомных потенциалов посвящен большой цикл работ Клементи с сотр. [94—100]. Атом-атомные потенциалы $u(r_{mn})$ выбраны в виде

$$u(r_{mn}) = B^{ab}{}_{mn}/r^{12}{}_{mn} - A^{ab}{}_{mn}/r^{6}{}_{mn} + C^{ab}{}_{mn}q_m q_n/r_{mn} \quad (21)$$

где B, A, C — калибровочные константы; q — заряды атомов; индексы a и b определяют типы (классы) взаимодействующих атомов m и n.

В отличие от всех остальных систем атом-атомных потенциалов, тип взаимодействующих атомов определяется не только номером элемента в Периодической системе, но и зарядами и введенной Клементи характеристикой — энергией молекулярно-орбитального валентного состояния атома (MOVS — Molecular Orbital Valence State). Такое подразделение атомов более отвечает физической реальности, так как фактически учитывает валентное состояние элемента и его электронное окружение. Иными словами, авторы отказались от предположения о переносимости свойств атомов от молекулы к молекуле, которое лежит в основе большинства систем потенциалов и является источником многих ошибок. Вместо этого введено предположение о переносимости свойств групп атомов.

В настоящее время получены параметры более чем 50 классов [40, 101]. Калибровка параметров осуществлялась по взаимодействиям молекулы воды со сложными органическими системами: аминокислотами [94], основаниями ДНК [95], рибозой [101] и др. Переносимость полученных потенциалов неоднократно проверялась [96, 100] (например, в [100] среднее квадратичное отклонение от неэмпирически рассчитанных энергий составляет 7,1 кДж/моль). Отметим, наконец, что наиболее точный потенциал взаимодействия молекул воды также получен Клементи [102] аппроксимацией расчетов *ab initio* в расширенном базисе с учетом конфигурационного взаимодействия. Для получения правильной картины строения раствора в неполярных растворителях нет необходимости иметь точный межмолекулярный потенциал [103, 104], поскольку, согласно Ван-дер-Ваальсу, структура этих жидкостей определяется в основном силами отталкивания. Проведенные Чандлером расчеты [103] показали, что радиальные функции распределения, полученные с реальным потенциалом или только с его отталкивающей частью, практически совпадают. Применение этой модели к водным растворам неполярных молекул сделано в [104]. По нашему мне-

* Влияние второго слагаемого в разложении (19) на вид потенциальных кривых взаимодействия трех молекул можно найти, например, в [87].

** Несколько сложнее выглядит межмолекулярный потенциал в теории возмущения (см. ниже). Помимо атом-атомных потенциалов по аддитивной схеме строят дополнительно атом-связевые и связь-связевые потенциалы.

нию, использование модели для полярных растворителей неестественно и вряд ли найдет широкое распространение.

Атом-атомные потенциалы используются не только в методах машинного эксперимента (см. разд. 6.4.2—6.4.4). Простая форма записи этих потенциалов позволяет строить разнообразные теоретические схемы исследования сольватационных процессов. Например, на их использовании основан развитый Вейнтраубом метод CAMSEQ (Conformational Analysis of Molecules in Solution by Empirical and Quantummechanical techniques) [105]. Атом-атомные потенциалы дают также возможность построить достаточно точную поверхность потенциальной энергии взаимодействия растворенной молекулы с одной молекулой растворителя [106]. Такие поверхности в ряде случаев [106, 107] содержат весьма важную информацию о структуре раствора, которая может в дальнейшем использоваться в методах прямой минимизации. Отметим, что атом-атомная схема межмолекулярных потенциалов — не единственно возможная. В последнее время получило развитие фрагмент-фрагментное представление межмолекулярных потенциалов (см., например, [108]). Однако построение этой модели пока далеко от завершения.

И наконец, третий вариант построения аналитических потенциалов заключается в использовании теории возмущений [41, 109, 110]. Основное достоинство этого подхода: ясный физический смысл каждого вклада. Недостатками являются сложность получаемых выражений, необходимость вычисления некоторых составляющих межмолекулярного потенциала, таких, например, как обменное отталкивание, с помощью полуэмпирических соотношений [115] для сохранения аналитического вида межмолекулярного потенциала; ограниченность областью межатомных расстояний, превышающих сумму ван-дер-ваальсовых радиусов. Существенное развитие схема аналитической аппроксимации членов разложения энергии, вычисляемой по теории возмущений, получила в работах Клавери [111, 112]. В них предлагается полуэмпирический вариант, остающийся эффективным и при малых межатомных расстояниях и позволяющий рассматривать водородные связи.

Принципиально новая идея построения общего для внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий потенциала принадлежит Стилинжеру и Дэвиду [113, 114]. Их потенциал позволяет не только передать характер межмолекулярных взаимодействий, но и получить искаженную в растворе структуру отдельных молекул растворителя и растворенной молекулы.

6.4.2. МЕТОДЫ ПРЯМОЙ МИНИМИЗАЦИИ

Использование методов минимизации для определения структуры растворов чрезвычайно сложно в связи с многомерностью исследуемого конфигурационного пространства, которая затрудняет поиск глобального минимума. Как правило, размерность

конфигурационного пространства искусственно уменьшают замораживанием некоторых степеней свободы молекул растворителя [115, 116]. Чаще всего фиксируют положение молекул растворителя, а минимум энергии ищут только по вращательным степеням свободы.

Интересна методика минимизации, изложенная в работе [107]. (Она была использована для построения сольватной оболочки аланина.) Первоначально находим глобальный минимум системы H_2O — растворенная молекула. Затем рассматриваем взаимодействие второй молекулы воды с фиксированным комплексом H_2O — аланин. Применяя последовательно эту схему, построим сольватную оболочку, содержащую достаточно много молекул растворителя (в работе [107] — 25 молекул воды). Этот метод дает возможность «наблюдать» последовательность заполнения сольватной оболочки. Так, в случае аланина первоначально образуются кластеры вокруг полярных групп $-NH_2$ и $-COOH$, а только после этого заполняются гидрофобные области, причем минимумы в этих областях определяются в большей степени взаимодействием молекул воды друг с другом (а не взаимодействием вода — аланин).

Очень перспективную схему, основанную на методе минимизации, разработал недавно Уоршел [85] (метод SCSSD — Surface Constrain Soft Sphere Dipoles). В его методе для упрощения расчетов молекулы растворителя представлены в виде точечных диполей, окруженных мягкими сферами, что позволило получить не только ориентацию молекул растворителя, но и места их локализации. Метод SCSSD был использован для решения некоторых принципиальных вопросов протекания химических процессов в растворах: механизма разделения зарядов в полярных жидкостях, образования параллельного димера цитозина в растворе и др. Проверку метода проводили сравнением полученных теоретических значений с экспериментальными и с рассчитанными по методу Монте-Карло с аналогичными потенциалами.

Методы минимизации наиболее широко используют в лаборатории Пюльманов [115, 117, 118]. Наряду с традиционными расчетами эффектов гидратации и влияния растворителя на конформации биологически активных систем [117] они рассмотрели более сложные физико-химические процессы в растворах. Так, в [118] показано, что относительная стабильность димеров пуриновых оснований в растворах и в газовой фазе существенно различается.

Методы оптимизации целесообразно применять для учета нескольких десятков молекул растворителя. Но, если использовать надежную модель для исходной структуры раствора, можно существенно упростить схему оптимизации и довести число рассматриваемых молекул растворителя до нескольких тысяч. Единственным примером такого расчета является исследование гидратации лизоцима [107].

6.4.3. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Недостатком методов минимизации является то, что реальная структура раствора ассоциируется с одним, в лучшем случае, глобальным, минимумом. При рассмотрении структуры жидкой фазы, в отличие от структуры твердых тел, целесообразно оперировать понятием среднестатистической структуры [40]. Помимо этого вычисление термодинамических средних в рамках методов минимизации некорректно. Этих недостатков лишены методы молекулярной динамики (ММД) и Монте-Карло (ММК). В ММД, разработанном Олдером и Вайнрайтом [119], кроме того появляется возможность исследовать динамику достижения равновесия и кинетику процессов. Идея метода очень проста и заключается в решении на ЭВМ уравнений движения Ньютона для системы многих тел, т. е. молекул растворителя. Это позволяет не только вычислять макроскопические характеристики, но и получать информацию о скоростях и координатах молекул растворителя в любой момент времени. Время расчета сильно зависит от числа рассматриваемых молекул (пропорционально квадрату этого числа). ММД широко используют для исследования чистых жидкостей (см., например [120, 121]); изучение растворов с помощью ММД началось только в последние годы [84, 122, 123].

Для иллюстрации некоторых деталей расчетов по методу молекулярной динамики обратимся к работе [123], в которой кроме обычной задачи структурообразования рассматривалось и конформационное равновесие *н*-бутана в тетрахлориде углерода. Начальная структура и скорости молекул раствора задавали следующим способом: 125 частиц растворителя помещались в узлы кубической решетки размером 5×5×5. Затем из центра куба удалялись 3 молекулы CCl_4, вместо которых помещалась молекула *н*-бутана. Для уменьшения краевых эффектов использовались так называемые периодические граничные условия, согласно которым основная кубическая ячейка окружена 26 аналогичными ячейками, состояние молекул в которых полностью повторяет основную ячейку. Молекулы в основной ячейке взаимодействуют не только друг с другом, но и со всеми частицами 26 ячеек*. Размеры основной ячейки выбираются так, чтобы получить нормальную плотность раствора. Начальные скорости молекул растворителя вычисляются из максвелл-больцмановского распределения при 300 K. Молекула бутана первоначально не имеет кинетической энергии. Полный потенциал системы записывается в виде суммы потенциала взаимодействия молекула *н*-бутана — молекула CCl_4, потенциалов взаимодействия молекул CCl_4 друг с другом и внутримолекулярного потенциала *н*-бутана Скотта — Шераги. В каждый временной шаг вычислялось значение диэдрального угла, переводящего молекулу бутана из *гош*- в *анти*-форму, и строились соответствующие гистограммы.

* Другие способы уменьшения влияния краевых эффектов будут рассмотрены в разд. 6.4.4.

Основной вывод работы очень интересен — конформационное равновесие неполярной молекулы *н*-бутана в неполярной жидкости существенно зависит от свойств последней. Вокруг более сферической *гош*-конформации *н*-бутана сферическим молекулам жидкости легче построить сольватную оболочку, чем вокруг *анти*-конформера. Этот результат находится в противоречии с более распространенной, но не обоснованной точкой зрения (см., например, [124]), согласно которой из-за беспорядочности движения жидкости средний потенциал, описывающий внутреннее вращение в растворителе, должен быть близок к невозмущенному потенциалу в газовой фазе.

6.4.4. МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО

В отличие от ранее рассмотренных схем, в методе Монте-Карло появляется возможность учета влияния температуры на термодинамику и структуру раствора. Преимущества этого метода по сравнению с ММД проявляются при расчете равновесных характеристик. Исследование реальной динамики системы заменяется стохастическими (вероятностными) процессами, в которых различные состояния раствора генерируются случайным способом. Для получения статистически достоверной информации необходимо перебрать громадное число конфигураций ($\approx 10^8 \div 10^9$). Большинство из них, естественно, не реализуются в растворе из-за энергетической невыгодности. В методе МК эта трудность преодолевается введением техники марковских цепей, позволяющей отбирать конфигурации не произвольным образом, а с учетом распределения Гиббса. Метод Монте-Карло с большей вероятностью «генерирует» низкоэнергетические конфигурации, однако, в отличие от оптимизационных схем, не исключает появления состояний с высокими энергиями.

Различные варианты ММК позволяют получить стационарные средние в разных термодинамических ансамблях (NvT), (pvT), (μvT) и др. Наиболее распространенными в связи с меньшими затратами машинного времени являются расчеты при постоянном числе частиц, объеме и температуре — NvT-ансамбль (пример расчета в NpT-ансамбле есть в работе Шераги [125]). Более подробные данные о технике расчетов по методу Монте-Карло можно найти в обзорах [126—128].

При практической реализации ММК возникает ряд принципиальных вопросов: минимальное число молекул растворителя, необходимых для получения достоверных результатов, способ моделирования эффектов границы и др. К сожалению, до настоящего времени нет систематических исследований, посвященных этим проблемам. Укажем только на недавнюю работу [129], в которой изучалась сходимость расчетов по ММК на

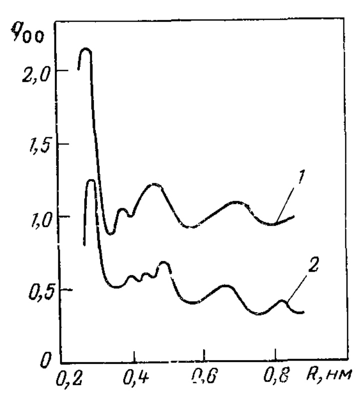


Рис. 6.2. Экспериментальная (*1*) и рассчитанная (ненормированная) (*2*) радиальные функции распределения атомов кислорода воды.

примере жидкой воды. Было показано, что такие величины, как энергия и радиальные функции распределения (характеристика структуры), сходятся в два раза быстрее, чем энтропия и теплоемкость. Примером влияния числа частиц на результаты расчетов являются работы Клементи по сольватации ионных пар [130, 131]. Аналогичные работы по растворам молекул неизвестны.

Очень важным, особенно для получения правильной структуры раствора, является метод моделирования эффектов границы. Наиболее часто влияние границы устраняют с помощью периодических граничных условий (см. разд. 4.3). Этот метод, возникший и правомочный при расчете чистых жидкостей, имеет при моделировании разбавленных растворов органических молекул один существенный недостаток: растворенные молекулы в двух соседних кубических ячейках оказываются близко расположены, что противоречит требованию разбавленности раствора. Альтернативные методы моделирования границы предложены в [85, 132, 133]. Так, Уоршел [85] помещает систему растворенная молекула плюс n молекул растворителя в сферическую ячейку, окруженную слоем замороженных (неподвижных) молекул растворителя. Однако в связи с сильным взаимодействием молекул растворителя друг с другом этот слой может оказывать существенное замораживающее влияние на структуру раствора. Развитие указанной модели проделано в [133], где процесс МК затрагивал все молекулы растворителя, помещенные в сферу, однако вероятность изменения положений близлежащих к растворенной молекуле частиц была выше, чем приграничных молекул [134]. Предполагалось, что молекулы около стенки сферы моделируют граничные условия; при расчете структурных и энергетических характеристик раствора эти молекулы не принимали во внимание.

Предложенные граничные условия были проверены [133] при расчете структуры чистой воды (115 молекул). На рис. 6.2 приведена ненормированная радиальная функция распределения атомов кислорода воды в сфере радиуса 0,938 нм. Экстремумы радиальной функции полностью совпадают с данными более строгих расчетов Клементи [135]. Средняя энергия взаимодействия молекул воды в сфере, радиус которой всего лишь на 0,15 нм меньше радиуса ячейки, оказалась равной —32,03 кДж/моль [133]. Этот результат лучше значения Клементи —28,47 кДж/моль [135] и близок к экспериментальному —34,08 кДж/моль. Таким образом, для расчета структурных характеристик и энергетики растворов предложенная модель, на наш взгляд, весьма перспективна.

Большое число работ посвящено расчету по методу МК эффектов гидрофобного связывания неполярных молекул [136—139]. Вычисление потенциала средней силы двух неполярных молекул в зависимости от расстояния между ними показало [137], что в растворе возникают две стабильные конфигурации. Отличаются они тем, что в одной из них между неполярными молекулами расположена молекула воды, во второй же наблюдается чисто гидрофобный эффект. Конфигурации разделены энергетическим барьером. Полученные данные совпадают с качественной теорией Пратта — Чендлера [104].

Расчеты структуры и энергетики водных растворов полярных молекул можно найти в [40, 81, 100, 140—143]. При интерпретации расчетов ММК возникают определенные трудности при описании структурных характеристик. Такие информативные функции как, например, радиальные функции распределения, используемые в теории чистых жидкостей, не могут быть распространены на растворы из-за существенной анизотропии последних. В связи с этим представляют интерес структурные функции растворов, предложенные Клементи [141], существенной особенностью которых является описание структурирования вокруг фрагментов растворенной молекулы. Например, исследуя водный раствор глицина и соответствующего цвиттер-иона, Клементи и др. описали структуру воды вокруг гидрофобных и гидрофильных групп. В последнем случае наблюдалось формирование по крайней мере двух сольватных оболочек. В гид-

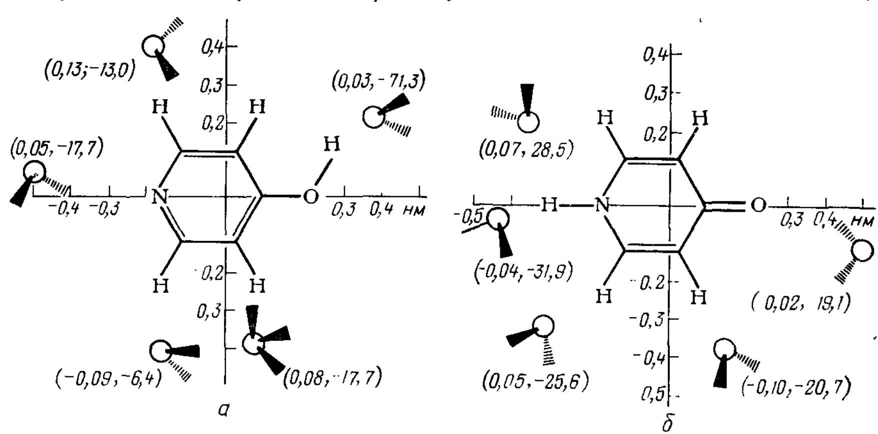


Рис 6 3. Положение и энергия пяти наиболее выгодно расположенных молекул воды в плоскости 4-гидроксипиридина (*а*) и 4-пиридона (*б*), полученные при расчете по методу Монте-Карло. (Первое число в скобке — координата атома кислорода, нм, второе — энергия взаимодействия с растворенной молекулой, кДж/моль.)

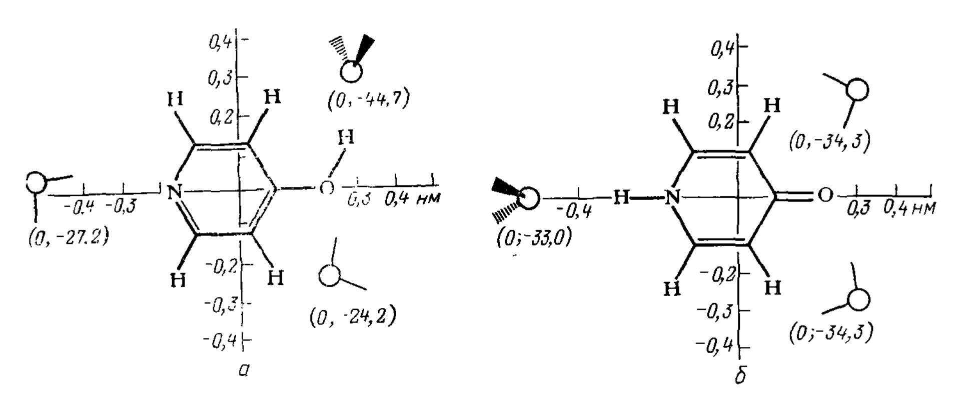


Рис. 6.4. Положение и энергия трех молекул воды, выбранных в супермолекулярном расчете раствора 4-гидроксипиридина (*а*) и 4-пиридона (*б*).

рофобных областях отсутствует четкое структурирование даже в первой координационной сфере. Метод Монте-Карло применяется в последнее время и для исследования сольватации сложных биологически важных молекул, таких как двойные спирали ДНК. Рекордным является расчет Клементи [40], в котором было учтено 477 молекул воды, равновесный участок содержал $4 \cdot 10^6$ шагов марковской цепи.

Сравнение результатов расчета структуры водного раствора по методу Монте-Карло и в рамках супермолекулярного подхода можно провести на примере исследования таутомерии 4-гидроксипиридина и 4-пиридона [54, 133]. Расчет методом МК проводился [133] со 110 молекулами воды, использовались потенциалы Клементи. Разность энергии сольватации таутомеров оказалась равной 21,7 кДж/моль, что совпадает с данными эксперимента 20,9—23,0 кДж/моль [144]. При супермолекулярном подходе [54] были учтены три молекулы воды, лежащие в плоскости растворенных молекул и обладающие минимальной энергией взаимодействия, рассчитанной в приближении ОМТР. Был получен качественно правильный ответ о большей энергии сольватации 4-пиридона (5,4 кДж/моль). В то же время выбор пяти наиболее предпочтительных положений молекулы воды (рис. 6.3) таутомеров из ММК-расчетов свидетельствует о том, что состояния, выбранные в супермолекулярном подходе (рис. 6.4), не отвечают реальности. Вычисление разности энергий сольватации таутомеров при учете только этих пяти молекул воды привело к качественно неверным выводам.

Таким образом, супермолекулярный подход во многих случаях дает неправильную структуру раствора. Необходимость получения структуры растворов с помощью методов «численного эксперимента» становится в последнее время очевидной. Супермолекулярным в сочетании с числовыми методами следует

изучать такие принципиальные вопросы сольватации, как изменение электронного строения и геометрических характеристик растворенной молекулы; степень переноса заряда с растворенной молекулы на молекулы растворителя; механизм химических реакций в растворах и др.

*

* *

В заключение отметим, что основная цель нашей работы — дать читателю представление о методах расчета сольватации, их возможностях и недостатках. Сложившаяся к настоящему времени ситуация такова, что даже для однотипных задач в ряде случаев целесообразно использовать разные теоретические подходы. Хорошей иллюстрацией этого является работа [145], в которой на основании теоретических и химических аргументов для расчета конформаций формамида, 1-метил-1,4-дигидроникотинамида и хлорохолина были соответственно использованы следующие существенно различающиеся методы: супермолекулярный подход, классическая континуальная модель и метод CAMSEQ. Если данный обзор поможет читателю выбрать метод учета сольватации для конкретной задачи, мы будем считать свою цель достигнутой.

Ограниченный объем обзора не позволил нам привести достаточное число конкретных примеров расчетов; в некоторой степени этот пробел компенсируется недавно вышедшим обзором [146].

И наконец, считаем своей приятной обязанностью поблагодарить профессоров Э. Клементи, К. В. Дэвида и А. Уоршела, а также доктора Г. Корунджи за присланные препринты работ, которые существенно помогли нам.

6.5. ЛИТЕРАТУРА

1. **Sinanoglu O.** — Theoret. Chim. Acta, 1974, v. 33, p. 279—284.
2. **Onzager L.** — J. Am. Chem. Soc., 1936, v. 58, p. 1486—1512.
3. **Фрелих Г.** Теория диэлектриков. Пер. с англ./Под ред. Г. И. Сканави. М., Издатинлит, 1960. 251 с.
4. **Шахпаронов М. И.** Введение в современную теорию растворов. М., Высшая школа, 1976. 295 с.
5. **Renugopalakrishnan V., Nir S., Rein R.** — In: Environmental Effects on Molecular Structure and Properties. Dordrecht-Holland, D. Reidel Publishing Co., 1976, p. 109—133.
6. **Beveridge D. L., Kelly M. M., Radna R.** — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 3769—3778.
7. **Birnstock F., Hoffmann H.-J., Köhler H.-J.** — Theoret. Chim. Acta, 1976, v. 42, p. 311—323.
8. **Rein R. e. a.** — Int. J. Quant. Chem.; Quantum Biology Symp., 1975, p. 99—107.
9. **Kumbar M.** — J. Medic. Chem., 1976, v. 19, p. 1232—1238.
10. **Hylton J., Christoffersen R. E., Hall G. G.** — Chem. Phys. Lett., 1974, v. 24, p. 501—504.
11. **Hylton J., Christoffersen R. E., Hall G. G.** — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 7191—7197.
12. **Burch J. L., Rashuveer K. S., Christoffersen R. E.** — In: Environmental Effects on Molecular Structure and Properties. Proceedings of the 8-th Ierusalem Symposium on Quantum Chemist-

ry and Biochemistry. **Ierusalem,** april, **175, Dordrecht-Holland,** D Reidel Publishing Co, 1976, p 109—134
13 **Tapia O., Gossinski O.** — Mol Phys, 1975, v 29, p 1653—1661
14 **Tapia O., Sussman F, Poulain E.** — J Theor Biol, 1978, v 71, p 49—58
15 **Tapia O., Poulain E., Sussman F.** — Chem Phys Lett, 1975, v. 33, p 65—71
16 **Tapia O, Poulain E.** — Int J Quant Chem, 1977, v 11, p 473—479
17 **Tapia O.** — Theoret Chim Acta, 1978, v 47, p 157—169
18 **Tapia O., Sunhueza J. E.** — Biochem Biophys Res Comm, 1978, v 81, p 336—341
19 **Tapia O., Silvi B.** — J Phys Chem, 1980, v 84, p 2646—2652
20 **Klopman G, Andreozzi P.** — Theoret Chim Acta, 1980, v 55, p 77—86
21 **Minkin V. I., Simkin B. Ya., Kosobutski V. A., Zhdanov Yu. A.** — J Mol Struct, 1975, v 24, p 237—248
22 **Симкин Б. Я., Минкин В И., Брень В. А.** — Ж орг хим, 1977, т 13, с 1710—1723
23 **Симкин Б. Я.** — Химия гетероцикл соед, 1978, с 94—99
24 **Clementi E.** — J Chem Phys, 1971, v 54, p 2492—2498
25 **Noell J. O., Morokuma K.** — J Phys Chem, 1976, v 80, p 2675—2685
26 **Noell J. O., Morokkuma K.** — Chem Phys Lett, 1975, v. 36, p 465—469
27 **Hylton J., Christoffersen R. E., Hall G G.** — J Am Chem Soc, 1976 v 98, p 7198—7202
28 **Yamabe S., e a.** — Theoret Chim Acta, 1973, v 30, p 327—337
29 **Berndt M., Kwiatkowski J. S.** — Ibid, 1978, v 50, p 223—234
30 **Johansson A., Jäntti M.,** Finn Chem Lett., 1976, p 46—49
31 **Born M.** — Z Phys, 1920, v 1, p 45—54
32 **Thole B. T., Duijen P. T.** — Theoret Chim Acta, 1980, v 55, p 307—318
33 **Klopman J.** — Chem Phys Lett, 1967, v 1, p 200—202
34 **Jano I.** — Compt Rend. Acad Sci, 1965, v 261, p 103—105
35 **Germer H. A.** — Theoret Chim Acta, 1974, v 34, p 145—155
36 **Muertus S., Kysel O** — Chem Phys, 1977, v 21, p 27—32
37 **Симкин Б. Я., Натанзон В. И., Минкин В. И.** — В кн Квантовая химия Тезисы докладов, 24—26 июня 1975, Кишинев, Изд во Штиинца, 1975, с 213—214
38 Ионы и ионные пары в органических реакциях/Под ред И П Белецкой. М, Мир, 1975 424 с; **Соловьянов А. А., Белецкая И. П.** — В кн Физическая химия Современные проблемы М, Химия, 1980, с 247—283
39 **Kollman P. A., Allen L. C.** — J. Am Chem Soc, 1971, v 93. p 4991—5000
40 **Clementi E.** Computational Aspects for Large Chemical Systems Berlin, Springer Verlag, 1980 184 p
41 **Murrell J. N, Randic M., Williams D. R.** — Proc Roy Soc. (London), 1965, v A284, p 566—579
42 **Murrell J N** — In Orbital Theories of Molecules and Solids Oxford, Clarendon Press, 1974, p 311—338
43 **Salem L.** — Disc Faraday Soc, 1965, v 40, p 150—163
44 **Salem L.** — J Am Chem Soc, 1968, v 90, p 543—552
45 **London F.** — Z Physik, 1930, v 63, p 245—259
46 **Sudhindra B. S.** — J Ind Inst Sci, Section B, 1977, v 59, p 143—171
47 **Clementi E.** — J Chem Phys, 1967, v 46, p 3851—3880
48 **Kestner N. R.** — J Chem Phys, 1968, v 48, p 252—257
49 **Johansson A., Kollman P. A., Röthenberg S.** — Theoret Chim Acta, v 29, p 167—172
50 **Boys S. F., Bernardi F.** — Mol Phys, 1970, v 19, p 553—566
51 **Kolos W** — Theoret Chim Acta, 1979, v 51, p 219—240
52 **Pullman A., Armbruster A. M.** — Int J Quant Chem, 1974, v 8, p 169—176
53 **Pullman A.** — In The New World of Quantum Chemistry, Proceedings of the Second International Congree of Quantum Chemistry, Eds Pullman B, Parr R, Dordrecht-Holland, Reidel, 1976, p 149—187
54 **Kwiatkowski J S, Perahia D., Pullman B.** — **Int. J. Quant.** Chem: Quantum **Chem. Symp.,** 1978, v 12, p 249—256
55 **Бандура А. В, Новоселов Н. П., Эварестов Р. А.** — ТЭХ, 1976, т 12, с 598—605
56 **Gregory A R, Paddon-Row M N.** — J Am Chem Soc, 1976 v 98 p 752—759
57 **Dewar M J S., Olivella S** — Ibid, 1978, v 100, p 5290—5295
58 **Zielinsky T, Breen D. L, Rein R** — Ibid, p 6266—6267
59 **Lipinski J, Nowek A., Chojnacki H** — Acta Phys Polon, 1978, v A53, p 225—234
60 **Lipinski J** — Adv Mol Relax Interaction Processes, 1979, v 14, p 297—307
61 **Lipinski J.** — Ibid, p 305—313
62 **Lochmann R.** — Int J Quant Chem, 1977, v 11, p 293—300
63 **Lochmann R.** — Ibid, p 427—433
64 **Lochmann R., Hobza P.** — Ibid, 1979, v 15, p 73—81
65 **Lochmann R.** — Ibid, 1977, v 12, p 841—850
66 **Scheiner S.** — Theoret Chim Acta, 1980, v 57, p 71—80
67. **Remko M.** — Adv Mol Relax Interaction Processes, 1980, v 16, p 155—164
68 **Del-Bene J. E.** — J Chem Phys, 1975, v 63, p 4666—4672
69 **Jorgensen W. L** — J Am Chem Soc, 1—77, v 99, p 280—283
70 **Jorgensen W. L, Munroe J. E.** — Tetrahedron Lett, 1977, p 581—584
71 **Kollman P. A.** — Acc Chem Res, 1977, v 10, p 365—371
72 **Bonaccorsi R., Scrocco E, Tomasi J** — J Chem Phys, 1970, v 52, p 5270—5284
73 **Bonaccorsi R., Scrocco E., Tomasi J.** — Theoret Chim Acta, 1971, v 21, p 17—27
74 **Pullman A., Perahia D.** — Ibid, 1978, v 48, p 29—36
75 **Dreyfus M.** — These de 3è cycle, University de Paris, 1970 122 p
76 **Pullman B., Muertus S., Perahia D.** — Theoret Chim Acta, 1979, v 50, p 317—325
77 **Remko M.** — Adv Mol Relax, Interaction Processes, 1980, v 16, p 155—164
78 **Lindemann R., Zundel G.** — J Chem Soc Far Trans, p II, 1977, v. 73, p. 798—811.
79 **Gresh N., Pullman B.** — Theoret Chim Acta, 1979, v 52, p 67—73
80 **Orita Y, Pullman A.** — Ibid, 1977, v 46, p 251—258
81 **Симкин Б. Я., Шейхет И. И.** V Всесоюзный симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул Тезисы докладов Алма-Ата, 9—11 октября 1980 Алма-Ата, изд во «Наука» Каз ССР 1980, с 176
82 **Newton M** — J Chem Phys, 1973, v 58, p 5833—5835
83 **Klopman G, Andreozzi P.** — Ann Reports Progr Chem, 1977, v 74, p 41—58
84 **Roossky P. J., Karplus M.** — J Am Chem Soc, 1979, v 101, p 1913—1937
85 **Warshel A.** — J Phys Chem, 1979, v 83, p 1640—1652
86 **Балеску Р.** Равновесная и неравновесная механика Пер с англ / /Под ред Д Н Зубарева, Ю Л Климентовича М, Мир, 1978 405 с
87 **Clementi E., Kistenmacher H., Kolos W., Romano S.** — Theoret Chim Acta, 1980, v 55, p 257—266
88 **Дашевский В. Г.** Конформации органических молекул М, Химия, 1974 432 с
89 **Гиршфелдер Дж, Кертисс Ч., Берд Р.** Молекулярная теория газов и жидкостей Пер с англ /Под ред Е В Ступоченко М, Издатинлит, 1961 929 с
90 **Snir J., Nemenoff R. A., Sheraga A. H.** — J Phys Chem, 1978, v 82, p 2527—2530
91 **Маленков Г. Г. и др.** — В [81], с 153
92 **Swaminathan S, Whitehead R. J., Guth E., Beveridge D. L.** — J Am Chem Soc, 1977, v 99, p 7817—7822
93 **Kolos W., Ranghino G., Clementi E** — Int J Quant Chem, 1980, v 17, p 429—448
94 **Clementi E., Cavallone F., Scordamaglia R** — J Am Chem Soc, 1977, v 99, p 5531—5545
95 **Scordamaglia R., Cavallone F., Clementi E.** — Ibid, p 5545—5550

96. **Bolis G., Clementi E.** — Ibid., p. 5550—5557.
97. **Carozzo L. e. a.** — J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 787—793.
98. **Ragazzi M., Ferro D. R., Clementi E.** — Ibid., 1979, v. 70, p. 1040—1050.
99. **Clementi E., Corongiu G., Lelj F.** — Ibid., p. 3726—3729.
100. **Corongiu G. e. a.** — Chem. Phys., 1979, v. 40, p. 439—455.
101. **Corongiu G., Clementi E.** — Gazz. chim. Ital., 1978, v. 108, p. 273—305.
102. **Matsuoka O., Clementi E., Yoshimine M.** — J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 1351—1361.
103. **Chandler D.** — Acc. Chem. Res., 1974, v. 7, p. 246—251.
104. **Pratt L. R., Chandler D.** — J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 3683—3704.
105. **Weintraub H. J. R., Nichols D. E.** — Int. J. Quant. Chem.: Quantum Biology Symp., 1978, v. 5, p. 321—343.
106. **Clementi E., Corongiu G.** — Int. J. Quant. Chem., 1979, v. 16, p. 897—915.
107. **Ranghino G., Clementi E.** — Gazz. chim. Ital., 1978, v. 108, p. 157—170.
108. **Волькенштейн М. В., Голованов И. Б., Научитель В. В. и др.** — ДАН, 1976, т. 230, с. 876—879.
109. **Каплан И. Г., Родимова О. Б.** — УФН, 1978, т. 126, с. 403—449.
110. **Huron M.-J., Claverie P.** — Chem. Phys. Lett., 1969, v. 4, p. 429—434.
111. **Caillet J., Claverie P.** — Acta Cryst., 1975, v. A31, p. 448—461.
112. **Gresh N., Claverie P., Pullman A.** — Int. J. Quant. Chem., 1979, v. 13, p. 243—253.
113. **Stillinger F. H., David C. W.** — J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 1473—1484.
114. **Turner P., David C. W., David E. E.** — Chem. Phys., 1982, v. 64, p. 437—446.
115. **Huron M.-J., Claverie P.** — Chem. Phys. Lett., 1971, v. 9, p. 194—197.
116. **Warshel A., Levitt M.** — J. Mol. Biol., 1976, v. 103, p. 227—249.
117. **Langlet J. e. a.** — Int. J. Quant. Chem.: Quantum Chem. Symp., 1979, v. 6, p. 409—437.
118. **Langlet J. e. a.** — Int. J. Quant. Chem., 1980, v. 18, p. 421—437.
119. **Alder B. J., Wainwright T.** — J. Chem. Phys., 1957, v. 27, p. 1209—1218.
120. **Miller S., Clarke J. H. K.** — J. Chem. Soc. Far. Trans., p. II, 1978, v. 74, p. 160—173.
121. **Hoheisel C., Zeidler M. D.** — Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 28—29.
122. **Rapaport D. C.** — J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 3299—3303.
123. **Rebertus D. W., Berne B. J., Chandler D.** — Ibid., p. 3395—3400.
124. **Флори П.** Статистическая механика цепных молекул. Пер. с англ./Под ред. М. В. Волькенштейна. М., Мир, 1971. 440 с.
125. **Owicki J. C., Scheraga H. A.** — J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 7413—7418.
126. **Wood W. W., Erpenbeck J. J.** — Ann. Rev. Phys. Chem., 1976, v. 27, p. 319—348.
127. **Крокстон К.** Физика жидкого состояния. Статистическое введение. Пер. с англ./Под ред. А. И. Осипова. М., Мир, 1978. 400 с.
128. **Barker J. A., Henderson D.** — Rev. Mod. Phys., 1976, v. 48, p. 587—631.
129. **Mezei M., Swaminathan S., Beveridge D. L.** — J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 3366—3373.
130. **Clementi E., Barsotti R.** — Theoret. Chim. Acta., 1976, v. 43, p. 101—120.
131. **Fromm J., Clementi E., Watts R. O.** — J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 1388—1396.
132. **Claverie P. e. a.** — J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 405—418.
133. **Б. Я. Симкин, И. И. Шейхет.** — Ж. структ. хим., 1983, т. 24, с. 80—87.
134. **Owicki J. C., Scheraga H. A.** — Chem. Phys. Lett., 1977, v. 47, p. 600—602.
135. **Lie G. C., Clementi E., Yoshimine M.** — J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 2314—2324.
136. **Dashevski V. G., Sarkisov G. N.** — Mol. Phys., 1974, p. 1271—1290.
137. **Pangali C., Rao M., Berne B. J.** — J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 2975—2981.
138. **Okazaki S., Nakanishi K., Touhara H.** — Ibid., p. 2421—2429.

139. **Swaminathan S., Beveridge D. L.** — J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 5832—5833.
140. **Hagler T., Hoult J.** — Nature, 1978, v. 272, p. 222—230.
141. **Romano S., Clementi E.** — Int. J. Quant. Chem., 1978, v. 14, p. 839—850.
142. **David C. W.** — Chem. Phys. Lett., 1981, v. 78, p. 337—340.
143. **Clementi E. e. a.** — J. Chem. Phys., v. 72, p. 280—283.
144. **Beak P. e. a.** — J. Am. Chem. Soc., v. 98, p. 171—179.
145. **Hofmann H.-J., Peinel G., Weller T.** — Int. J. Quant. Chem., 1979, v. 16, p. 379—386.
146. **Абронин И. А., Бурштейн К. Я., Жидомиров Г. М.** — Ж. структ. хим., 1980, т. 21, с. 145—164.

THE CALCULATIONS OF SOLVATION EFFECTS

B. Ya. Simkin and I. I. Sheikhet

Summary

The review considers modern theoretical methods for taking into account the influence of solvents in chemical processes and examines their comparative characteristics. The model of macroscopic representation of the medium and its consideration in quantum chemical calculations is discussed. The methods of construction of model Hamiltonians in microscopic and macroscopic approximation and supermolecular approach are analyzed in detail. A comparative characteristic of the applicability of various quantum chemical methods to the calculation of intermolecular interactions is given. Special attention is paid to the methods of calculating the structure and energetics of solution: the Monte-Carlo method, the molecular dynamics method, direct optimization method, etc. The possibilities of these methods are shown on typical examples. It is shown that the future of calculations of solvation effects lies in combining the independently developing methods, and first of all, the methods of machine experiments and supermolecular approach. Prospects of a comprehensive approach to solvatation problems are considered.

УДК 547.173 : 539.194 : 541.63

7. НЕТЕТРАЭДРИЧЕСКИЙ ТЕТРАКООРДИНИРОВАННЫЙ АТОМ УГЛЕРОДА

В. И. Минкин, Р. М. Миняев

Институт физической и органической химии при Ростовском государственном университете им. М. А. Суслова

Последовательность и пространственная ориентация связей, которыми соединены отдельные атомы в молекуле (ионе, радикале), определяют в конечном счете физические свойства и реакционную способность веществ в различных агрегатных состояниях. В силу этого развитие и совершенствование структурных представлений были и остаются важнейшими направлениями теоретической химии.

В теории строения органических соединений, т. е. соединений углерода, более 100 лет назад были выдвинуты такие фундаментальные принципы формирования молекулярной структуры, как четырехвалентность углеродного атома и тетраэдрическая направленность в пространстве четырех его связей. На базе этих принципов стали возможными описание и предсказание всех основных типов органических структур, всех видов изомерии. Фактически привлечение еще только одной новой структурной концепции — понятия о водородной связи (в более общем смысле — связи координационного типа) — оказалось достаточным для предсказания молекулярного строения двойной спирали ДНК.

Дает ли все это основания считать, что в теории строения органических соединений вопрос о принципах структурной организации молекул окончательно решен? Очевидно, нет, так как в последнее время быстро накапливаются новые факты, которые нельзя объяснить с помощью классических структурных концепций: обнаружены многочисленные соединения углерода с более высокими, чем четыре, координационными числами; открыты полиэдрические кластерные металлорганические и органические структуры, установлены возможности реализации в них неклассических многоцентровых химических связей. Но если атом углерода может проявлять более высокую, чем четыре, формальную валентность, то, возможно, существуют и отступления от центральной догмы стереохимии — положения о тетраэдрической конфигурации связей тетракоординированного атома углерода.

В настоящем обзоре представлены результаты исследования структурной задачи, сформулированной именно таким интригующим образом. Полученные результаты носят пока, главным образом, теоретический характер и основаны на идеях и методах современной квантовой химии. Непрерывное совершенствование последних и стремительный рост возможностей ЭВМ придали квантовой химии в последнее десятилетие новое качество: из описательной науки она превращается в предсказательную; от экстраполяций, основанных на расчетах двух- и трехатомных молекул и ионов, она смогла перейти к расчетам сложных многоатомных систем, от изучения отдельных структур — к анализу путей и механизмов химических реакций. Развивается особая область химии — компьютерная, в которой роль физического прибора, исследующего свойства и реакции химических соединений, исполняет ЭВМ. Компьютер позволяет «экспериментировать» там, где физический эксперимент встречает ограничения как технического, так и нередко принципиального характера. Например, исключительно трудно или даже невозможно изучить опытным путем строение нестабильных и очень короткоживущих (со временем жизни, близким к периоду молекулярного колебания, 10^{-13} $с^{-1}$) соединений, и тем более структуру переходных состояний реакции. Однако эти ограничения — не препятствие для квантовой химии, где исследователь способен «остановить мгновение». Точность предсказаний в наиболее разработанных современных схемах расчета становится сравнимой и даже иногда превышает (например, при оценке энергии связи в молекуле водорода) точность эксперимента.

Необходимо подчеркнуть, что современная квантовая химия основана на применении приближенных методов расчета энергетических характеристик и волновых функций молекул. Уровень приближений широко изменяется в различных методах, и выбор того или иного из них диктуется характером решаемой задачи, а также экономическими соображениями. Методы расчета можно подразделить на два основных типа: неэмпирические (*ab initio*) и полуэмпирические. Расчетная схема неэмпирических методов не требует введения экспериментально определяемых параметров, кроме значений фундаментальных констант. Особенно широкое распространение получил в последнее время метод, в котором волновые функции отдельных электронов в молекуле (молекулярные орбитали МО) представлены линейной комбинацией атомных орбиталей (ЛКАО) в форме гауссовых функций. Общее число последних (базис) определяется числом атомов, образующих молекулярную систему, а также характером аппроксимации атомных орбиталей. Различают базисы STO-3G (три гауссовы функции для моделирования одной орбитали слэтеровского типа), расщепленный базис 4-31G (внутренняя и внешняя области валентных орбиталей аппроксимируются разными гауссовыми функциями), расширенный базис 6-31G*,

включающий вакантные атомные орбитали, например d-орбитали для элементов второго и третьего периода, и др.

Чем шире базис, тем точнее расчет. Но расширение базиса сопряжено с известной в квантовой химии проблемой N^4: число подлежащих расчету интегралов пропорционально четвертой степени числа базисных функций. По существу именно эта проблема породила идею полуэмпирических методов расчета. В полуэмпирических методах полностью сохраняется структура основных уравнений расчетной схемы, но вычисление большей части интегралов электронного и электронно-ядерного взаимодействия заменяется экспериментальными параметрами. Весьма точные количественные оценки структурных характеристик и молекулярных свойств достигаются с помощью таких полуэмпирических методов, как MINDO/3 (Modified Intermediate Neglection of Dierential Overlap) и MNDO (Modified Neglection of Diatomic Overlap), расчетные параметры которых особенно тщательно подобраны.

Современные программы квантовохимических расчетов как неэмпирического, так и полуэмпирического типа включают процедуры автоматической оптимизации геометрии системы, т. е. минимизации энергии по отношению к ядерным координатам. Это создает возможность для детального теоретического исследования всей поверхности потенциальной энергии системы, т. е. зависимости полной энергии от координат всех включенных в данную систему атомных ядер. Знание структуры поверхности потенциальной энергии позволяет дать теоретическую оценку термодинамических характеристик, выявить пути реакций и рассчитать их активационные параметры, определить переходные состояния реакций и метастабильные интермедиаты.

Исследование рассматриваемой в настоящем обзоре задачи стабилизации нестандартных конфигураций связей в соединениях с тетракоординированным атомом углерода основано на предсказательных возможностях указанных выше методов. Значение такого теоретического исследования состоит в том, что оно освещает путь для реального физико-химического эксперимента и определяет подходы к синтезу подобных неклассических структур. Опыт физической органической химии свидетельствует не только о целесообразности, но и об исключительной плодотворности изучения сложных целевых структурных проблем при совместном использовании теоретического анализа и экспериментальных исследований. Достаточно упомянуть в качестве примера решенную совсем недавно задачу об электронном и пространственном строении такой ключевой в химии циклических сопряженных соединений структуры, как циклобутадиен. Необычные характеристики поверхности потенциальной энергии циклобутадиена обусловили необходимость разработки более тонких, чем применяемые обычно, схем расчета, с помощью которых удалось предсказать основные свойства циклобутадиеновых производных и скорректировать

направление синтетических экспериментов. Взаимного обогащения теории и эксперимента можно ожидать и от анализа рассматриваемой в настоящем обзоре структурной задачи. В ходе ее изучения уже выявлены новые, непредвиденные на основе классической теории строения, типы соединений с уникальными характеристиками (основным триплетным или синглетным бирадикальным электронным состоянием), новые типы хиральности (пирамидальная хиральность), необычные типы маршрутов реакций на поверхностях потенциальных энергий, различающихся для прямого и обратного превращений.

Концепция нететраэдрического тетракоординированного атома углерода в молекулах органических соединений еще далека от разрешения. Однако факт ее выдвижения в столь парадоксальной для норм классической стереохимии формулировке иллюстрирует предсказательные возможности современной квантовой химии и бросает вызов структурной фантазии и препаративному искусству химиков-органиков.

СОДЕРЖАНИЕ

7.1. ПЛОСКАЯ И ПИРАМИДАЛЬНАЯ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЫ МЕТАНА

Концепция тетраэдрического тетракоординированного атома углерода является ключевым принципом стереохимии, ведущим свое начало от сделанных одновременно и независимо гениальных догадок Вант-Гоффа и Ле Беля (1874 г.) [1, 2]. В течение последующего столетия было синтезировано и изучено несколько миллионов органических соединений, но не были найдены отклонения от правила: атом углерода, связанный в молекуле (ионе, радикале) с четырьмя другими атомами, обладает тетраэдрической конфигурацией связей. Речь идет, конечно, не об отсутствии небольших отклонений от идеальной геометрии тетраэдра — такая геометрия (симметрия T_d) характерна для некоторых молекул типа CX_4—, а о нереализуемости отличающихся от тетраэдрической топологических форм (симплексов [3]) тетракоординированного углеродного атома.

К числу таких форм принадлежат плоская (симметрия D_{4h}), квадратно-пирамидальная (симметрия C_{4v}), а также бисфеноидная (симметрия C_{2v}) структуры:

T_d D_{4h} C_{4v} C_{2v}

Причины предпочтительности тетраэдрической конфигурации связей в тетракоординированном атоме углерода наиболее точно раскрываются при сопоставлении электронного строения структур с различной геометрией с помощью метода молекулярных орбиталей. Рассмотрим это на примере молекулы метана [4—11].

Корреляционная диаграмма молекулярных орбиталей (МО) молекулы метана для трех различных ядерных конфигураций показана на рис. 7.1. Переход от стабильной тетраэдрической

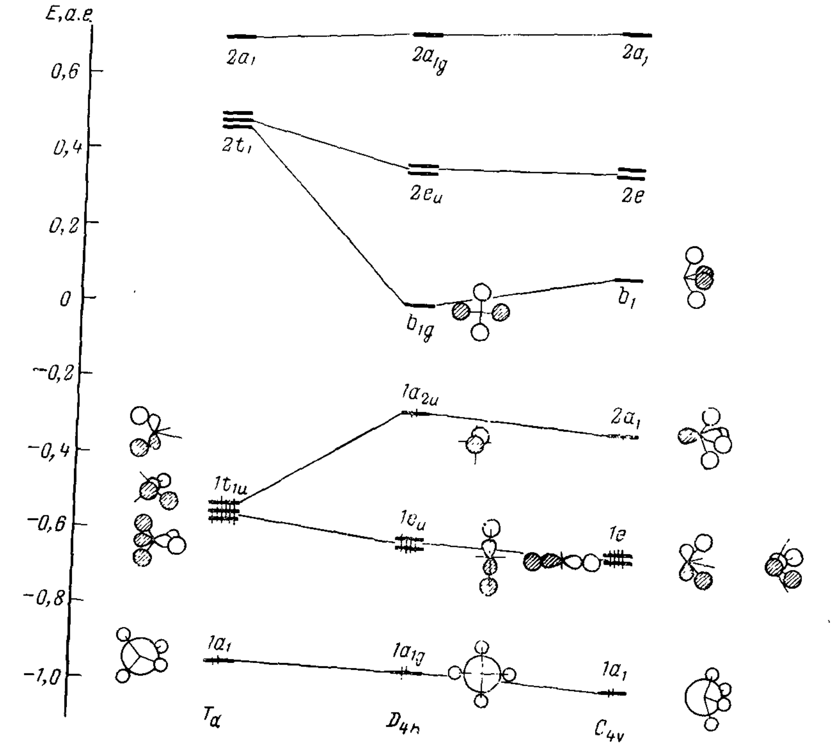


Рис. 7.1. Молекулярные орбитали тетраэдрического (T_d), плоского (D_{4h}) и пирамидального (C_{4v}) метана. Энергии орбиталей взяты из данных расчетов *ab initio* с базисом типа дубль-зета [7, 8].

структуры (T_d) к плоской (D_{4h}) приводит к расщеплению трехкратно вырожденного верхнего заполненного электронами энергетического уровня. Орбиталь атома углерода $2p_z$ в D_{4h}-форме не перекрывается с атомными $1s$-орбиталями атомов водорода, поэтому энергия молекулярной орбитали $1a_{2u}$, представляющей, таким образом, орбиталь неподеленной электронной пары, резко возрастает по сравнению с энергией уровня $1t_{1u}$ структуры T_d. Это и является основной причиной неустойчивости плоской конфигурации молекулы метана.

Уже первый расчет относительной энергии плоского метана, проведенный методом *ab initio* в минимальном базисе орбиталей слэтеровского типа (STO) Монкхерстом [12], показал, что разность энергий D_{4h}- и T_d-форм исключительно велика, 1046 кДж/моль. Это значение было существенно уточнено впоследствии в результате более строгих расчетов, итоги которых приведены в табл. 7.1. Тем не менее и уточненное значение (около 624 кДж/моль) чрезвычайно велико и значительно превышает не только энергию, требующуюся для разрыва связи С—Н в метане ($CH_4 \longrightarrow CH_3 + H$) и равную 435 кДж/моль, но и энергию диссоциации $CH_4 \longrightarrow CH_2 + H_2$, составляющую 502 кДж/моль [13].

Остановимся кратко на свойствах плоского метана, так как эта структура является ключевой для понимания особенностей электронного и пространственного строения более сложных органических молекул, которые могут включать деформированные подобным образом тетракоординированные углеродные узлы.

Поскольку, как видно из рис. 7.1, два валентных электрона плоского метана, занимающие орбиталь неподеленной пары ($1a_{2u}$), не участвуют в образовании связей с атомами водорода, на четыре связи С—Н приходится всего шесть электронов. Поэтому фактически молекула плоского метана относится к так называемым электронодефицитным (или орбитально-избыточным) соединениям, и связи С—Н в ней значительно ослаблены по сравнению с таковыми в T_d-структуре. По оценке [8] энергия связи С—Н метана в D_{4h}-форме составляет всего 50% от аналогичного значения для T_d-формы.

В то же время длины связей С—Н плоского метана не превышают соответствующие значения для T_d-формы и даже имеют тенденцию к некоторому укорочению (см. табл. 7.1). Подобная тенденция к укорочению длины связей ХН в плоской форме отмечена и для соединений типа AH_3: CH_3^- [22], NH_3 [23], OH_3^+ [24], PH_3 [25], CH_3^+ [26] и AsH_3 [27]. Объяснением этому является, во-первых, заметное увеличение интеграла перекрывания $2p_x$ и $2p_y$-орбиталей углерода с $1s$-орбиталями атомов водорода в D_{4h}-структуре по сравнению с таковым в T_d и, во-вторых, значительно более высокая поляризация связей С—Н в плоском метане вследствие локализации на атоме углерода неподеленной электронной пары и увеличения тем самым на нем электронной плотности. Последний фактор приводит к зна-

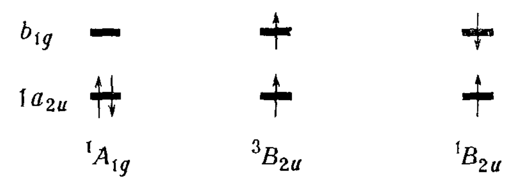
Таблица 7.1. Энергетические и геометрические характеристики тетраэдрической (T_d), плоской (D_{4h}) и пирамидальной (C_{4v}) структур молекулы метана, рассчитанные различными методами

Метод[а]	T_d		D_{4h}		C_{4v}			Литература
	Полная энергия, а. е	l_{CH}, нм	ΔE, кДж/моль	l_{CH}, нм	ΔE, кДж/моль	l_{CH}, нм	$<H_1CH_3$	
PMX	—	0,109	624	0,109	586	0,109	150°	[4,7]
CNDO/2	—	0,109	1046	0,109	586	0,109	145°	[7,8]
MINDO/3	—	0,1102	502	0,1089	418	0,1155	113°	[8, 10]
MNDO	—	0,1104	540	0,1110	—	—	—	[9, 10]
ab initio								
STO-3G	—39,72686	0,1083	584	0,1074	862	0,1165	88°	[16, 17]
STO-4-31-G	—40,13977	0,1081	703	0,1081	—	—	—	[18]
C(10s5p)H(4s)	—40,18302	0,1093	661	0,1085	615	0,1120	130°	[7, 8]
STO-6-31G*	—40,19517[б]	0,1084	716	0,1082	611	0,1127	104°	[6, 17]
STO-6-31G*+MP	—40,33695	0,1084	670	0,1082	573	0,1127	104°	[17]
STO-6-31G**(CI)	—	—	624[в]	—	—	—	—	

а Принятые в литературе сокращения для обозначения базисных рядов в полуэмпирических методах расчета см. в [14, 15].
б Хартри-Фоковский предел оценен как —40,219 а. е. [19], а экспериментальное значение составляет —40,515 а. е. [20, 21].
в Результат неопубликованного расчета Шавитта, цитируемый авторами [6]. Другие характеристики не сообщены.

чительному усилению кулоновского притяжения [18]. Впрочем, как видно из данных табл. 7.1, учет корреляционных поправок уравновешивает эти факторы с общей тенденцией к разрыхлению **связей С—Н** за счет снижения их электронной заселенности.

Тщательный учет роли корреляционных эффектов становится особенно важным при рассмотрении вопроса о типе основного электронного состояния плоского метана. Как видно из рис. 7.1, уровни граничных МО в плоской конфигурации молекулы метана существенно сближены по сравнению с их расположением в стабильной T_d-форме. Это должно облегчать переход одного из электронов высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) $1a_{2u}$ на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО) $1b_{1g}$ и сближать электронные состояния с замкнутой оболочкой ($^1A_{1g}$) и открытыми электронными оболочками.



Действительно, Маррел с сотр. [28, 29] в своих расчетах с применением минимального базиса STO показали, что для D_{4h}-конфигурации метана триплетное состояние ($^3B_{2u}$) на 310 кДж/моль предпочтительнее синглетного $^1A_{1g}$. К этому выводу необходимо отнестись с определенной осторожностью, так как хорошо известно, что однодетерминантное приближение метода согласованного поля (ССП МО) значительно переоценивает относительную устойчивость триплетных электронных состояний по сравнению с синглетными [30], [31]. Учет конфигурационного взаимодействия в наиболее полных расчетах плоского метана и его производных [6, 17] устраняет указанную инверсию электронных состояний, хотя разность энергий основного синглетного и низшего триплетного состояний составляет несколько кДж/моль.

Проблема основного электронного состояния плоского метана была пересмотрена весьма неожиданно в работе [9]. Ее авторы использовали полуэмпирические методы расчета MNDO (частичное пренебрежение двухатомным перекрыванием) [32] и PRDDO (частичное сохранение двухатомного дифференциального перекрывания) [33] с учетом конфигурационного взаимодействия и нашли, что наименьшей полной энергией как в случае плоской D_{4h}-, так и пирамидальной C_{4v}-конфигурации молекулы метана обладает электронное состояние с открытой оболочкой, но синглетного типа $^1B_{2u}$. Основные результаты расчетов [9] приведены в табл. 7.2.

Таблица 7.2. Энергии ΔE (по отношению к основному электронному состоянию T-формы) для различных электронных состояний плоского и пирамидального метана по данным [9]

Геометрия	Электронное состояние	ΔE, кДж/моль			
		MNDO	PRDDO	q_C (PRDDO)	q_H (PRDDO)
D_{4h}	$^1A_{1g}$	590	1072	−0,800	+0,20
	$^3B_{2u}$	485	942	−0,056	+0,014
	$^1B_{2u}$	485	892	−0,056	+0,014
C_{4v}	$^1A_1$	—	975	−0,52	+0,13
	$^3B_1$	—	942	−0,044	+0,011
	$^1B_1$	—	877	−0,056	+0,014

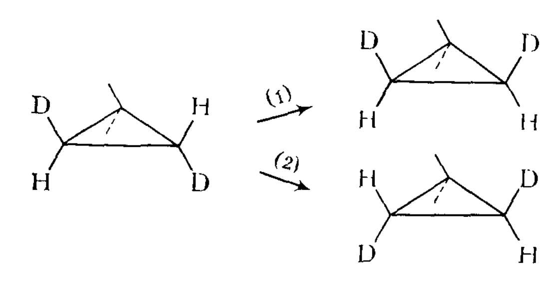
Согласно принятой в настоящее время трактовке [34—36] соединения с электронными оболочками типа $^1B_{2u}(a^1_{2u}b^1_{1g})$ для D_{4h}-формы или $^1B_1(a^1_1b^1_1)$ для C_{4v}-формы (синглеты с незамкнутыми электронными оболочками) описываются как синглетные бирадикалы. Достаточно изученным примером синглетного бирадикала с аналогичным состоянием служит скрученный (на 90°) этилен — переходная форма в реакции геометрической изомеризации (топомеризации) молекулы этилена.

Хотя приведенные в табл. 7.2 расчетные данные нуждаются, по всей видимости, в проверке с помощью более строгих методов (относительные энергии D_{4h}- и C_{4v}-форм метана, полученные методом PRDDO, завышены по сравнению с более точными результатами из табл. 7.1) они представляют значительный интерес, поскольку по-новому освещает вопрос о природе электронных состояний уплощенных структур тетракоординированного атома углерода. Причинами столь необычной стабилизации синглета с открытой электронной оболочкой $^1B_{2u}$ по сравнению с состоянием $^1A_{1g}$ и триплетом $^3B_{2u}$ могут быть два фактора: во-первых, корреляционная энергия для синглетных электронных состояний обычно заметно превышает таковую для триплетных состояний [6, 31, 37] и, во-вторых, существует сильное кулоновское отталкивание электронов, находящихся на локализованной на одном атомном центре высшей занятой молекулярной орбитали $1a_{2u}$. Действие первого фактора способствует нарушению гундовской последовательности электронных состояний и стабилизирует синглетное состояние с открытой оболочкой $^1B_{2u}$ относительно триплетного $^3B_{2u}$. Второй фактор благоприятствует переходу одного из электронов на пространственно удаленную от $1a_{2u}$ (МО) молекулярную орбиталь b_{1g}, что резко снижает электронное отталкивание. Об этом свидетельствует значительно меньшее разделение зарядов для $^1B_{2u}$ ($^1B_1$)-электронных состояний плоского и пирамидального метана по сравнению с рассчитанным для аналогичных структур с замкнутой электронной оболочкой (см. табл. 7.2).

7.2. ЭЛЕКТРОННАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ПЛОСКОГО ТЕТРАКООРДИНИРОВАННОГО АТОМА УГЛЕРОДА

Независимо от типа основных электронных состояний плоского (D_{4h}) или пирамидального (C_{4v}) метана энергии этих форм по сравнению с энергией устойчивой тетраэдрической T_d-формой настолько высоки, что эти формы термодинамически неустойчивы. Пути изменения стереохимической конфигурации тетраэдрического углеродного атома в органических молекулах связаны либо с диссоциативными (разрыв связи), либо с ассоциативным (образование гипервалентных структур) реакциями. Именно эти пути реализуются в многочисленных реакциях нуклеофильного (S_N1, S_N2) или электрофильного (S_E1, S_E2) замещений у насыщенного углеродного атома; реакции внутримолекулярного типа с инверсией конфигурации тетракоординированного углеродного атома неизвестны.

Так, экспериментально установлено [38, 39] и подтверждено детальными теоретическими расчетами [40, 41], что реакции геометрической (*1*) и оптической (*2*) изомеризации циклопропановых производных, для которых долгое время предполагался механизм, связанный с вращением одной или двух метиленовых CHD-групп с переходом через структуры с плоским тетракоординированным атомом углерода, протекают с предварительным разрывом связи C—C и дальнейшими вращениями метиленовых групп в образующемся триметиленовом бирадикале.



Однако весьма интригующе выглядит такая постановка вопроса, нельзя ли все же заменой атомов водорода в молекуле метана на подходящие группы так сблизить энергетические уровни тетраэдрической и плоской структур, чтобы последняя могла служить термически достижимым переходным состоянием для реакции интерконверсии энантиомеров. Такая задача была сформулирована впервые Хоффманном с сотр. [4, 42], которые и указали основные подходы к ее решению. Решение вытекает из анализа электронного строения и природы МО плоского метана. Поскольку принципиальные структуры МО плоского и пирамидального метана однотипны (см. рис. 7.1), однотипна и общая стратегия электронной стабилизации этих геометрических форм [4, 6, 8].

Основная причина неустойчивости D_{4h}- и C_{4v}-структур, как следует из корреляционных диаграмм рис. 7.1, заключается в сильном повышении энергии высшей занятой МО, которая в обеих структурах имеет характер орбитали неподеленной электронной пары, не принимающей участия в связывании. Отсюда общая идея стабилизации производных пирамидального метана состоит в замене его атомов водорода 1) на π-акцепторные группы, делокализующие неподеленную электронную пару центрального атома углерода и 2) на σ-донорные группы, частично нивелирующие разрыхление σ-связей углерода, вызванное частичным переходом двух валентных электронов на несвязывающую МО.

Попл, Шлейер с сотр. [6] подчеркнули значение еще одного структурного фактора, способствующего стабилизации плоской конфигурации связей тетракоординированного атома углерода — включение последнего в состав малого цикла. При этом угловое напряжение в плоской структуре (естественный угол 90°) будет меньше, чем в тетраэдрической (109,5°). В пирамидальных структурах, где угол между соседними связями еще меньше, чем 90°, такое стерическое благоприятствование может быть даже более существенным.

Представленные в табл. 7.3 расчетные данные показывают справедливость сделанных предположений. Введение π-акцепторных цианогрупп вдвое снижает разность энергий между тетраэдрической и плоской формами. Еще более сильный эффект оказывают σ-доноры (SiH_3, BH_2). Значительная стабилизация структуры с плоским атомом углерода достигается при включении последнего в состав цикла. Например, в случае плоского фенониевого иона (№ 9 в табл. 7.3) число π-электронов в бензольном кольце соответствует ароматическому секстету. Проведенные для этого соединения методом MINDO/2 расчеты барьера плоской инверсии дали весьма низкие значения, 79 [44] и 92 кДж/моль [45], соответствующие диапазону метода динамического ЯМР.

Особенно сильный эффект, стабилизирующий неклассическую уплощенную конфигурацию связей тетракоординированного атома углерода, оказывает введение таких электроположительных групп, как BR, Li, которые сочетают σ-донорные и π-акцепторные (вакантными p-орбитали) свойства. Для ряда соединений этого типа, приведенных ниже (см. также соединения №№ 11, 12 в табл. 7.3), наиболее точные расчеты [6, 46, 47] указывали на предпочтительность плоской конфигурации связей у тетракоординированного атома углерода.

I: CH_2, CH_2 — C — Li, Li; ΔE = —29 кДж/моль

II: HB, HB — C — Li, Li; —71 кДж/моль

III: HB, HB — C — H, H; —47,7 кДж/моль

Таблица 7.3

Энергии органических молекул и ионов с плоской и пирамидальной конфигурацией связей при тетракоординированном атоме углерода (в сравнении с тетраэдрической структурой)

№	Соединение	E, кДж/моль. Плоская форма, PMX [4,8]	Плоская форма, STO-3G* [6]	Пирамидальная форма, PMX [8]
1	$C(CN)_4$	326	—	310
2	$C(SiH_3)_4$	280,5	—	243
3	$C(BH_2)_4$	175,8	352	180
4	H, H	406	791	314
5		285	—	289
6	H, H	280,5	573	280
7		130	427	117
8		339	699	335
9		310	—	146
10	CH_2Li_2	71 (*цис*) 96 (*транс*)	146 (*цис*) 264 (*транс*)	71 (*цис*) 92 (*транс*)
11	CF_2Li_2	—	105 (*цис*)	—
12	Li, Li	0	—33,5	—4,2
13	HB, HB, CH_2	—	63,2	—

* Стандартная геометрия [43]. Использование более гибкого базиса 4-31G и оптимизация геометрии уменьшают разность энергий между плоской и тетраэдрической формами на 20-60%, см. табл 5-7 в [6].

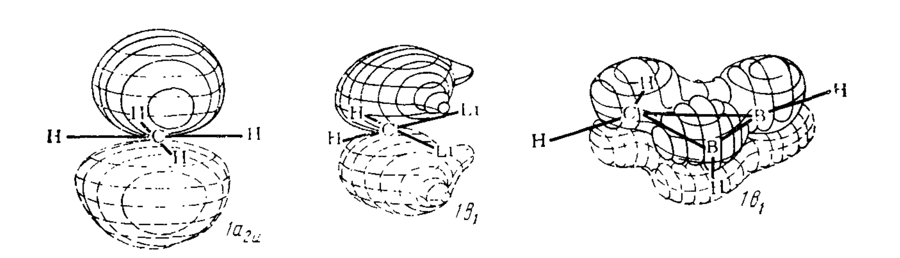
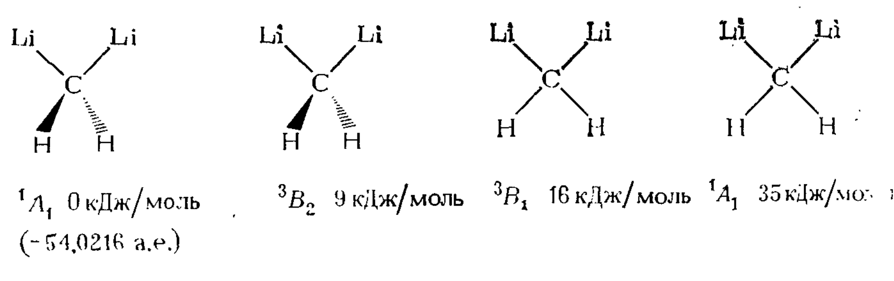


Рис. 7.2. Распределение электронной плотности в ВЗМО плоского метана ($1a_{2u}$), плоского *цис*-дилитиометана ($1b_1$) и диборациклопропана(III) ($1b_1$) по данным неэмпирических расчетов [6, 18, 46]. (Пунктир — области отрицательных значений волновой функции.)

Рис. 7.2 показывает на примерах простейшего соединения этого ряда дилитиометана (№ 10 в табл. 7.3) и диборациклопропана III, как увеличивается степень делокализации орбитали неподеленной электронной пары по сравнению с таковой в незамещенном плоском метане.

Молекула *цис*-дилитиометана привлекла к себе особое внимание еще в связи с беспрецедентной близостью энергетических уровней синглетных и триплетных электронных состояний плоской и тетраэдрической форм. Весьма детальные расчеты [37] с использованием расширенного базиса орбиталей и тщательным учетом корреляционных поправок дают следующий ряд относительной устойчивости различных форм дилитиометана:



Приведенные результаты указывают на необходимость введения корреляционных поправок в расчетах таких необычных структур. Без учета конфигурационного взаимодействия расчеты в аналогичном базисе дают значительно завышенные результаты по относительной устойчивости триплетных электронных состояний [6]. Другой пример — молекула диборациклопропана III — может служить иллюстрацией необходимости выбора адекватного базиса в расчетах *ab initio* для правильной оценки

относительной устойчивости неклассических геометрических форм. Как видно из данных табл. 7.3, при использовании минимального базиса (STO-3G) расчеты предсказывают большую устойчивость тетраэдрической координации атома углерода. Переход при расчете к базису типа 4-31G снижает энергетическую разность всего до 10,8 кДж/моль, а использование еще более гибкого базиса 6-31G* с включением поляризационных *d*-функций предсказывают большую устойчивость плоской формы (—8,4 кДж/моль) [46]. Учет корреляционных поправок приводит к еще большей разности ΔE, т. е. к стабилизации плоской структуры диборациклопропана (—47,7 кДж/моль). Отмеченная тенденция является достаточно общей для расчетов неклассических структур различного типа. Особенности их электронного строения (многоцентровый характер МО, необычные координационные числа и типы гибридизаций) требуют для правильного описания использования расширенных базисов орбиталей, включения поляризационных функций и учета корреляционных поправок. Понижение энергии неклассической структуры по сравнению с ее классическими изомерами оказывается в этом случае существенно большим [48, 49], что следует учитывать при оценке их относительной устойчивости при использовании минимального базиса орбиталей.

Необходимо подчеркнуть, что к выявленным расчетами структурам соединений I—III и соединений типа №№ 10—12 в табл. 7.3 следует подходить не как к реальным структурам с плоским тетракоординированным атомом углерода, а скорее как к моделям, демонстрирующим принципиальную возможность получения структуры с данной ядерной конфигурацией. Действительно, литийорганические соединения в растворах или в чистом виде высоко ассоциированы, их мономерные формы практически не наблюдаются [50, 51]. Однако Шлейер и Попл показали специальными расчетами, что и в димерах дилитиометана (простейшая модель полимера) сохраняется плоская структура каждого углеродного звена [52], а в полимерах метиллития планаризация атома углерода достигается даже с меньшими энергетическими затратами, чем в мономере [53].

В то же время следует иметь в виду, что, хотя в отдельных случаях структуры с плоским углеродным атомом действительно более энергетически устойчивы, чем соответствующие формы с тетраэдрической конфигурацией связей, они могут быть или неустойчивы к распаду, как CH_4^{2+} [54], или иметь еще более устойчивые изомерные структуры. Так, изомер диборациклопропана IV с мостиковым атомом водорода согласно расчетам [46] (базис 4-31G) на 132,6 кДж/моль выгоднее, чем III, что может служить препятствием для синтеза структур типа III.

То, что возможность получения структур с плоским тетракоординированным атомом углерода действительно существует, вытекает из анализа полученных недавно рентгеноструктурных данных [55] о строении ванадиевого комплекса V_2 (2,6-ДМФ)$_4$.

13—1462

·2 ТГФ (где ДМФ — диметоксифенил, фрагмент которого представлен структурой V:

IV

V

Структурная формула V с обычными двухцентровыми связями, символом которых служит валентная черта, возможно, и не вполне точно характеризует электронное строение данного комплекса (его можно представить и в виде карбеноидного π-комплекса), но она отражает благоприятствующий плоской координации фактор: образование связей с атомами металлов, способных к делокализации электронной пары плоского углеродного атома и к образованию многоцентровых σ-орбиталей, электронная плотность в которых смещена в сторону атома углерода.

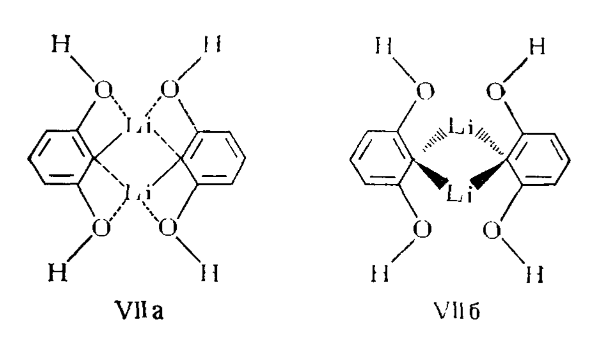
Чтобы подтвердить это, авторы работы [56], приняв структуру V как образец стабилизации плоского углеродного атома, рассчитали по методу MNDO ряд модельных литийорганических структур подобного типа. Оказалось, что уже для димера фениллития структура с плоским углеродным атомом VIа на 43,1 кДж/моль выгоднее VIб:

VIа

VIб

Этот результат не согласуется, однако, с данными рентгеноструктурного исследования комплекса димера фениллития с тетраметилэтилендиамином [57], согласно которым соответствующий фрагмент имеет в комплексе строение VIб. Такое несоответствие объясняется [56] сольватацией литиевых центров в указанном комплексе, «отвлекающей» *p*-орбитали лития от делокализации неподеленной электронной пары углерода. В ванадиевом комплексе V метоксигруппы за счет внутримолекулярной координации дополнительно стабилизируют структуру

с плоским углеродным атомом. Расчеты для соответствующего литиевого производного VII, в котором *о*-гидроксигруппы выполняют функцию внутримолекулярной сольватации, дали значение разности энергий для структур VIIа и VIIб в 108,8 кДж/моль в пользу первой из них.


VIIа VIIб

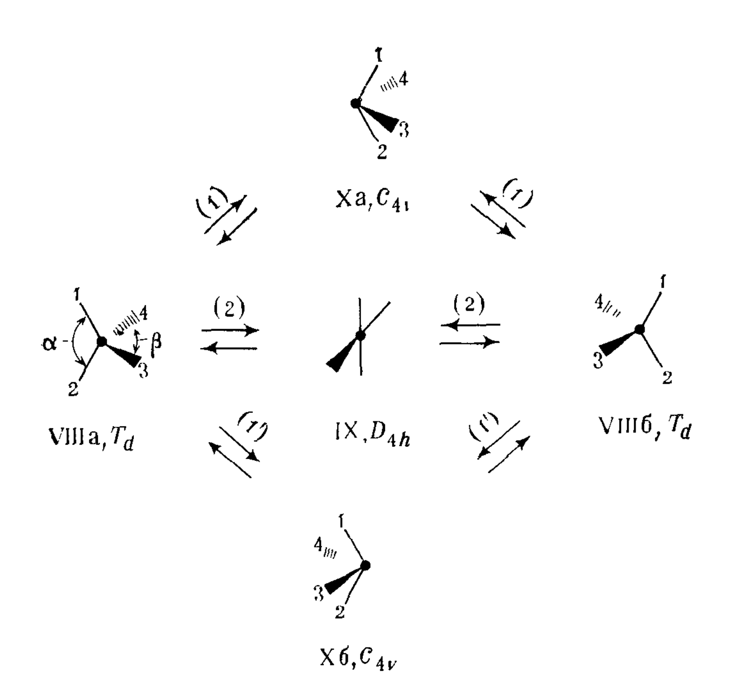
7.3. ПИРАМИДАЛЬНЫЙ ТЕТРАКООРДИНИРОВАННЫЙ АТОМ УГЛЕРОДА В МОЛЕКУЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

До сих пор мы почти не рассматривали другую нететраэдрическую конфигурацию связей тетракоординированного атома углерода — пирамидальную, так как принципиально форма МО (см. рис. 7.1) и, следовательно, способы стабилизации структур с пирамидальным и плоским углеродными атомами совпадают. Между тем данные расчетов пирамидальной формы метана (см. табл. 7.1) убедительно свидетельствуют о том, что C_{4v} искажение предпочтительнее, чем D_{4h}. Этот вывод, как следует из оценочных расчетов (см. табл. 7.3), сохраняет свою силу и для более сложных структур соединений углерода.

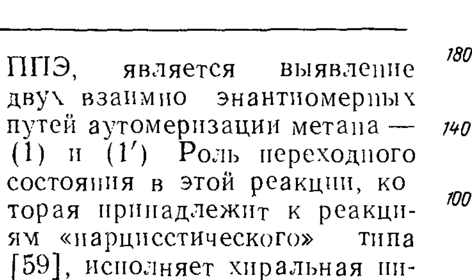
Более того, проблема выбора между двумя рассматриваемыми неклассическими типами координации имеет не только чисто энергетический аспект. При обсуждении свойств и способов стабилизации тех или иных ядерных конфигураций реальный физический смысл могут иметь только структуры, отвечающие полным или локальным минимумам (термодинамически и кинетически устойчивые формы) или седловым точкам (переходные состояния) на соответствующих поверхностях потенциальной энергии (ППЭ). Поскольку плоский метан неустойчив по отношению к пирамидальному искажению, его структура не может принадлежать ни к одному из названных типов стационарных точек.

В связи с этим мы более внимательно проанализировали ППЭ реакции топомеризации (автомеризации) молекулы ме-

тана в качестве модельной внутримолекулярной реакции, сопровождающейся инверсией конфигурации у тетраэдрического атома углерода [7, 8]. Данные рентгеноструктурного анализа геометрических искажений серии тетраэдрических структур выявляют два типа деформаций, определяющих механизмы их политопных перегруппировок диагональный «твист» и тетраэдрическое сжатие [58]. Для соединений, не содержащих тетраэдрический атом в цикле, первый тип деформации сводится ко второму при небольших варьированиях валентных углов, поэтому достаточно рассмотреть лишь механизм тетраэдрического сжатия. Для этого нами была рассчитана поверхность потенциальной энергии топомеризации (вырожденной энантиомеризации) метана VIIIа⇄VIIIб при варьировании двух независимых антисимметричных координат реакции — углов α и β:



Вид ППЭ, рассчитанный с помощью РМХ, показан на рис. 7.3. К аналогичной форме ППЭ приводят также расчеты по методам CNDO/2, MINDO/3 и *ab initio*. Как видно из рис. 7.3, симметричный путь реакции VIIIа⇄IX⇄VIIIб через плоскую структуру энергетически невыгоден. Более того, плоская структура IX не является седловой точкой на ППЭ топомеризации метанового тетраэдра, а занимает на ней вершину уплощенного холма и, следовательно, не отвечает строению переходного состояния [14]. Главной особенностью, представленной



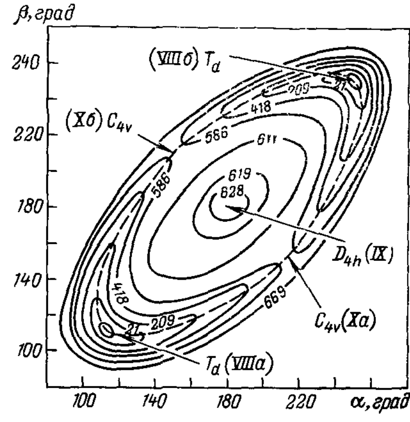


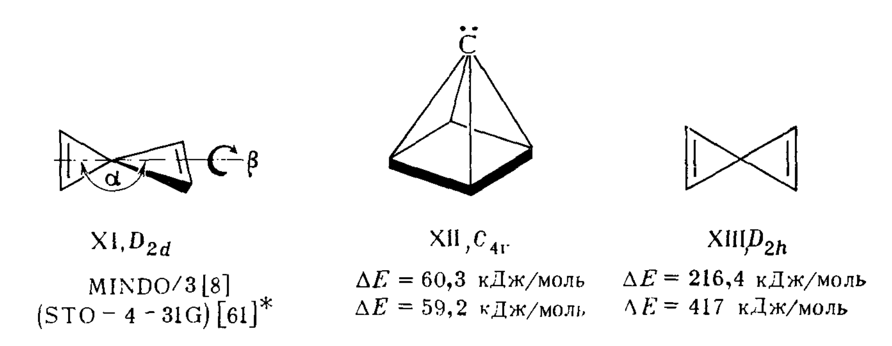
Рис 7 3 Поверхность потенциальной энергии реакции топомеризации метана в координатах α и β (Расчеты выполнены методом РМХ Цифры в разрывах линий — энергии относительно T_d-структуры, кДж/моль)

ППЭ, является выявление двух взаимно энантиомерных путей автомеризации метана — (1) и (1′) Роль переходного состояния в этой реакции, которая принадлежит к реакциям «нарциссгического» типа [59], исполняет хиральная пирамидальная структура X. Таким образом, обращение конфигурации протекает без потери хиральности.

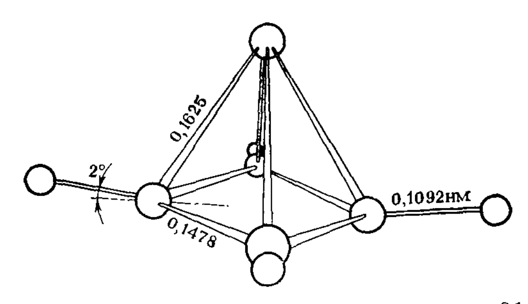
Следует иметь в виду модельный характер рассматриваемой реакции, так как в действительности D_{4h}- и C_{4v}-структуры метана неустойчивы по отношению к распаду Проведенные расчеты ставили целью выявление общих характеристических черт ППЭ внутримолекулярных реакций с обращением конфигурации у тетраэдрического тетракоординированного атома углерода. Предпочтительность пирамидального переходного состояния и пирамидальных интермедиатов в таких реакциях была подтверждена расчетами ППЭ топомеризации спиропентана, спиропентадиена и других соединений [8, 60] Было показано также с помощью расчетов *ab initio* [5, 18], что несимметричные деформационные колебания в молекулах метана и его производных, ведущие к пирамидальному искажению, связаны с более низкими силовыми константами, чем полностью симметричные колебания, планаризующие молекулу. Таким образом, исследование стабилизации нететраэдрических форм тетракоординированного атома углерода целесообразно ориентировать главным образом на анализ термически достижимых пирамидальных переходных состояний реакций энантиомеризации и кинетически устойчивых промежуточных соединений, включающих пирамидальный углеродный атом

Интересный пример подобной структуры был выявлен при изучении ППЭ топомеризации спиропентадиена XI [8]. Рассчитанная как функция углов α и β ППЭ этой структуры содержит локальные минимумы, отвечающие неклассической структуре XII с тетракоординированным атомом углерода, занимающим вершину квадратной пирамиды, в основании которой лежит циклобутадиеновый фрагмент. Эта структура энергетически предпочтительнее плоской структуры XIII*:

* Энергетические значения близки к результатам неопубликованных расчетов К Крог-Джесперсен и П Р Шлейера (частное сообщение проф П Р Шлейера авторам).

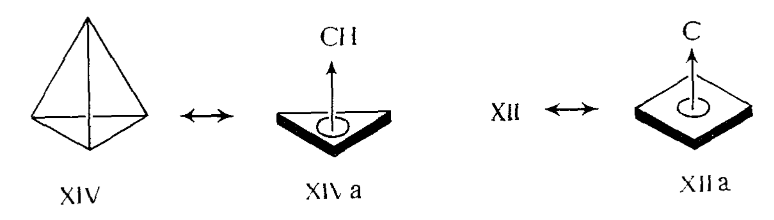


Рассчитанная методом MINDO/3 геометрия молекулы пирамидана XII в основном синглетном состоянии [8, 60] показана ниже:



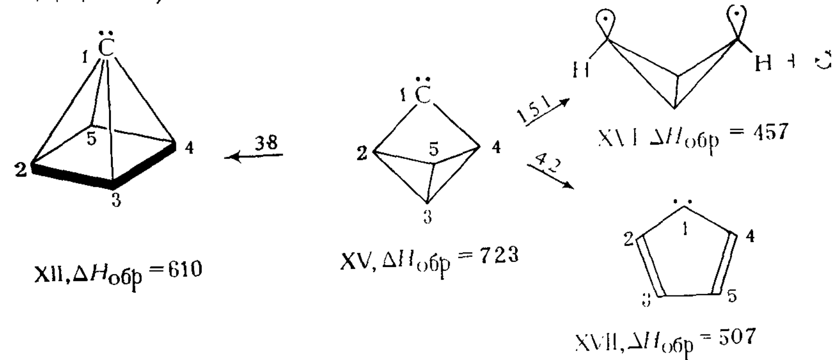
Теплота образования молекулы составляет 610 кДж/моль. Заряды на апикальном и базальном атомах углерода равны соответственно —0,1810 и +0,0215. Триплетное состояние расположено на 314 кДж/моль выше основного синглетного состояния.

Несмотря на всю экзотичность структуры тетрацикло[$2.1.0^{2,5}.0^{3,5}$]пентана, названного в силу его симметрии пирамиданом [8], энергия напряжения XII составляет всего 649 кДж/моль или 79,5 кДж/моль в расчете на каждую отдельную связь С—С [60], что меньше значения 100 кДж/моль, рассчитанного для тетраэдрана XIV [48, 62]:



Первое устойчивое производное [тетра(*трет*-бутил)тетраэдран] этого наиболее высоконапряженного углеводорода (см. [63]) недавно синтезировано [64].

Сравнительно невысокая энергия напряжения наряду с установленной расчетами [8, 60, 65] высокой кинетической устойчивостью по отношению к наиболее вероятным реакциям изомеризации и циклораспада позволяет рассматривать пирамидан XII как достаточно реалистическую синтетическую цель. Исходя из расчетов по методу MINDO/3, был намечен перспективный подход к получению пирамидана, предполагающий в качестве его предшественника карбен [$2.1.0.0^{2,5}$]пентилиден XV [65]. На представленной ниже схеме его превращений приведены рассчитанные теплоты образования продуктов его изомеризации и циклораспада и активационные барьеры (в кДж/моль):



Реакция XV⟶XII удовлетворяет необходимому для фиксации метастабильных структур требованию малости структурных изменений предшественника, что позволяет осуществить реакционное превращение непосредственно вблизи локального минимума XV на ППЭ углеводорода C_5H_4. Можно ожидать, что благодаря достаточной глубине минимума XII [60] удастся избежать пересечения с каналами реакций, ведущих к более устойчивым изомерам и побочным продуктам и зафиксировать пирамидан методом матричной изоляции, например, в условиях низкотемпературного фотолиза гидразонов, диазиринов или диазосоединений с трициклопентановым скелетом, образующих карбен XV.

В качестве другого возможного предшественника пирамидана рассматривался также бицикло[2.1.0]пентилиден XVIII [60]:

XII ⟵ XVIII ⟶ XVII

Однако из двух его изомеризаций, требующих минимальных изменений ядерной конфигурации, переход в карбен XVII

предпочтителен ввиду большей устойчивости последнего по сравнению с XII при примерно одинаковых весьма низких активационных барьерах.

Данные расчетов [60, 65] объясняют причину неудачи предпринятой недавно попытки [66] зафиксировать образование бисгомопроизводного пирамидана XIXa через замыкание тетрациклической системы в промежуточном мостиковом карбене XIX:

CCl_2 → $\ddot{C}$ → $\ddot{C}$

XIX XIXa

Молекула пирамидана, включающая формально тетракоординированный атом углерода, служит представителем общего ряда неклассических пирамидальных структур с симметрией C_{nv}, построенных добавлением вершинного атома (как в XII) или σ-связи (как в XIV) к [*n*]анnуленовому кольцу.

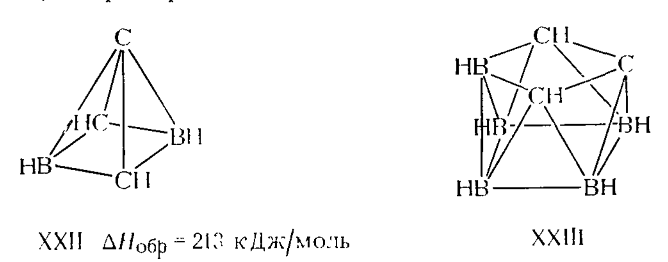
Следующими членами этого ряда являются катионокарбен XX, устойчивость которого предсказана расчетами [67, 68], и его германиевый и оловянный аналоги XXI, строение которых установлено рентгеноструктурными исследованиями [69]:

$\ddot{C}^+$ ⟷ C^+ $\ddot{M}^+$ H_3C CH_3 H_3C CH_3 CH_3

XX XXa XXI M=Ge, Sn

При такой формулировке проблема стабилизации молекулы пирамидана с тетракоординированным пирамидальным атомом углерода является частным случаем проблемы стабилизации C_{nv}-пирамидальных структур с атомами непереходных элементов в вершине. Эта проблема, возникновение которой связано с рассмотрением [70—72] электронного строения C_{4v}-пирамидального катиона $(CH)_5^+$-сопряженной кислоты пирамидана, получила в последнее время значительное развитие, см. обзоры [73, 74]. Установлено, что главным типом орбитальных взаимодействий, стабилизирующих C_{nv}-пирамидальные молекулы и ионы, является взаимодействие π-МО базального [*n*]аннуленового цикла с валентными орбиталями апикального атома, приводящее к формированию трех связывающих и одной несвязывающей МО C_{nv}-пирамидальной системы. Отсюда вытекает правило, характеризующее устойчивость таких систем: общее число электронов на π-МО базального цикла и на валентных МО апикального центра не должно превышать восьми (правило восьми электронов) [74, 75]. Легко проверить, что это правило строго выполняется для всех приведенных выше структур XII, XIV, XX, XXI.

Дополнительной стабилизации структуры пирамидана можно достичь при введении в молекулу π-электроноакцепторных заместителей [76] или при переходе к его карборановым производным, например XXII:



XXII $\Delta H_{обр}$ = 213 кДж/моль XXIII

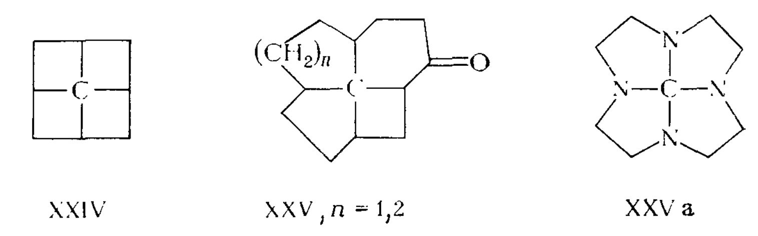
Поскольку диборациклобутадиеновый цикл содержит лишь два π-электрона, ВЗМО типа МО неподеленной электронной пары в XXII не заселяется, что ведет к значительному понижению теплоты образования XXII по сравнению с XII.

Апикальный атом углерода в гипотетическом карборане XXII не обладает неподеленной электронной парой, так как все его электроны распределены по связывающим МО. Это обстоятельство играет, по-видимому, определяющую роль при стабилизации четвертичного пирамидально координированного атома углерода в некоторых известных карборанах, например в XXIII, для которого предложена структура квадратной антипризмы [77].

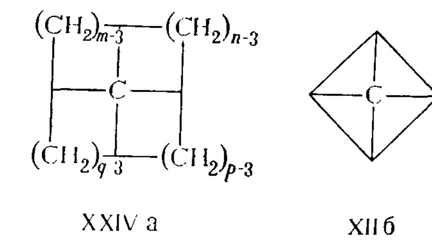
7.4. ПРОСТРАНСТВЕННО ВЫНУЖДЕННАЯ НЕТЕТРАЭДРИЧЕСКАЯ КОНФИГУРАЦИЯ СВЯЗЕЙ ТЕТРАКООРДИНИРОВАННОГО АТОМА УГЛЕРОДА В НАПРЯЖЕННЫХ СТРУКТУРАХ

Кроме рассмотренного выше подхода, предполагающего электронную стабилизацию плоской или пирамидальной конфигурации связей углеродного атома, развивается и другое направление поиска структур с нететраэдрическим тетракоординированным углеродом. Оно предполагает включение его в состав какой-либо каркасной молекулы, в которой жесткость связевого скелета достаточна, чтобы скомпенсировать сильное угловое напряжение при этом атоме.

Среди ряда возможных соединений такого типа (см. обзоры [63] и [78]) особое внимание привлекла структура фенестрана* XXIV, рассмотренная впервые Джорджем и Зальтцманом [79], которые синтезировали аналоги фенестрана — тетрациклотри- и тетрадеканоны XXV. Описаны также синтез и превращения тетраазатетрациклотридекана XXVa [80]:

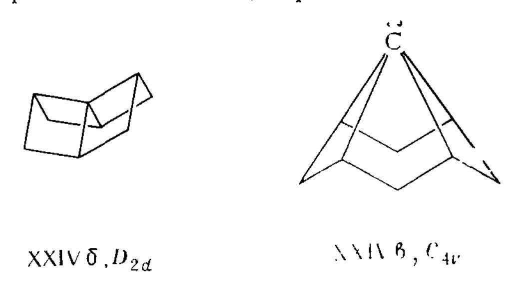


Согласно предложению авторов [76], соединения XXIV—XXVa могут быть отнесены к общему ряду [*m, n, p, q*] фенестранов XXIVa. Очевидно, что к этому ряду принадлежит и пирамидан как [3, 3, 3, 3] фенестран XIIб:



XIIб

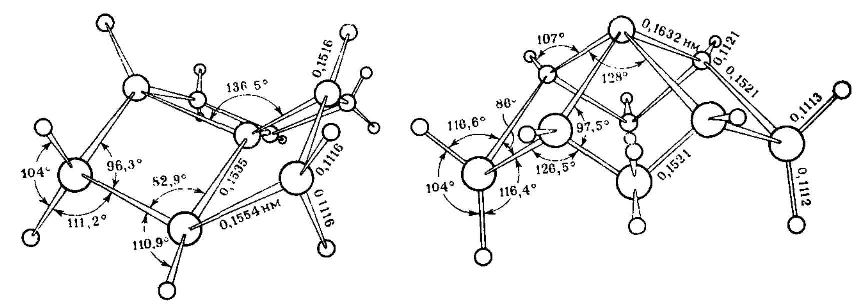
Анализ стереохимических моделей показывает, что конформации соединений XXIV—XXVa с плоским центральным углеродным атомом нереализуемы, так как требуют для него слишком длинных связей С—С и С—N и очень высоких угловых напряжений в периферическом цикле. Оба этих дестабилизирующих фактора нивелируются в конформациях XXIVб, XXIVв [4.4.4.4] фенестрана, в которых, однако, сохраняется сильное угловое напряжение связей центрального атома углерода.



* Латинское *fenestra* (окно) + алкан, см. [79].

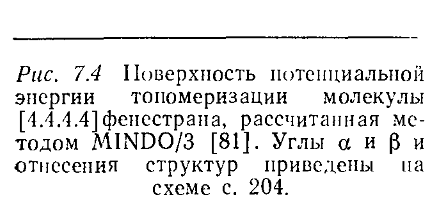
Конформация XXIVб соответствует предположениям Уайберга с сотр. [18], основанным на результатах неэмпирических расчетов потенциальных функций угловых деформаций молекулы метана, об энергетической возможности значительного (до $\alpha \approx 140°$) уплощения углеродного тетраэдра по типу симметричного деформационного колебания. Конформация XXIVв с пирамидальным атомом углерода предположена в качестве наиболее выгодной Либманом и Гринбергом [76].

Расчеты [10, 81] с использованием методов MINDO/3 и MNDO показали, что обе указанные конформации, действительно, отвечают истинным минимумам на ППЭ [4.4.4.4]фенестрана. Вычисленные по методу MINDO/3 [81] геометрические параметры конформаций XXIVб, в приведены ниже:



Несмотря на ожидаемое значительное удлинение связей центрального атома углерода в конформации XXIVв, энергия напряжения ее лишь немного превышает таковую для конформации XXIVб с уплощенным тетраэдрическим мостиковым углеродным атомом, причем метод MNDO даже отдает предпочтение структуре XXIVв [10].

На рис. 7.4 представлены данные расчета ППЭ [4.4.4.4]фенестрана как функции валентных углов α и β при центральном атоме углерода. Структура с плоским атомом углерода (D_{4h}-симметрия углеродного скелета) соответствует, как и на ППЭ, топомеризации метана (см. рис. 7.3), вершине холма. Взаимопревращения конформаций с симметрией D_{2d} и C_{4v} протекают через переходные состояния с симметрией C_{2v}.



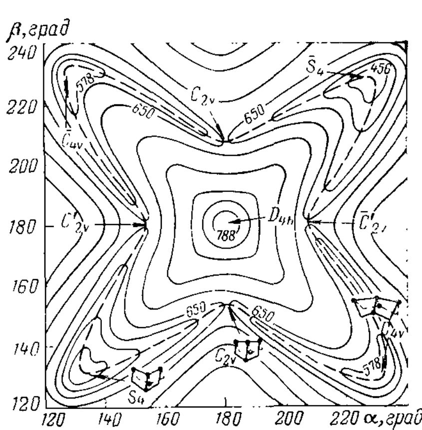
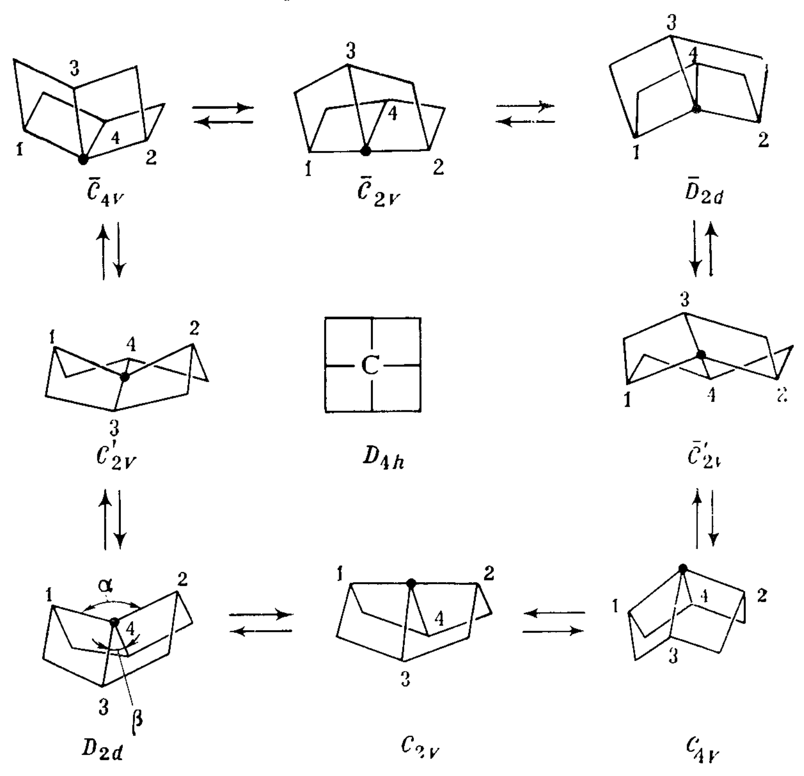


Рис. 7.4 Поверхность потенциальной энергии топомеризации молекулы [4.4.4.4]фенестрана, рассчитанная методом MINDO/3 [81]. Углы α и β и отнесения структур приведены на схеме с. 204.

Энергетический барьер со стороны метастабильной конформации XXIVв достаточно высок и равен 75,3 кДж/моль.

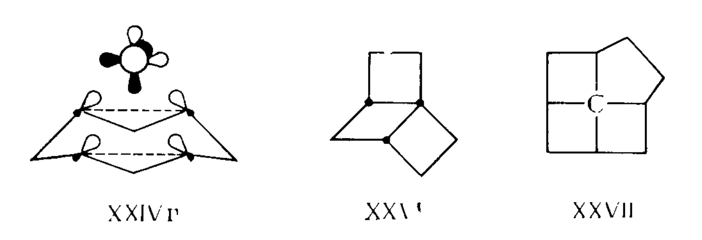
Все конформационные переходы и конформеры [4.4.4.4]фенестрана показаны на приведенной ниже схеме, которая находится в соответствии с рис. 7.4:



Устойчивы две энантиотопомерные D_{2d} и $\bar{D}_{2d}$; C_{4v} и $\bar{C}_{4v}$ конформации XXIVб и XXIVв. Переходы между ними осуществляются через топомерные переходные состояния: диастереотопомерные пары C_{2v} и C'_{2v} и их энантиотопомеры $\bar{C}_{2v}$ и $\bar{C}'_{2v}$. Поскольку конформации с симметрией C_{2v} имеют четыре топомерные формы (два диастереотопомера, каждый из которых имеет два энантиотопомера, см. номенклатуру [82]). Поверхность потенциальной энергии на рис. 7.4 имеет симметрию D_{2d}.

Природа стабилизации конформации [4.4.4.4]фенестрана XXIVв с пирамидальным мостиковым углеродным атомом та же, что и в случае пирамидана XII. Четыре метиновые группы фенестрана (тетрагомопирамидана) расположены в общей плоскости и образуют растянутый «циклобутадиеновый» квадрат, в котором расстояния между метиновыми атомами углерода равны 0,2075 нм. Атомы водорода слегка приподняты над плоскостью квадрата, что обеспечивает ориентацию гибридных АО

углеродных атомов цикла, способствующую эффективному перекрыванию с АО апикального углерода XXIVг. Стабильность этой структуры, следовательно, регулируется, как и в других пирамидальных структурах, правилом восьми электронов. Так, расчеты [81, 83] показывают, что при замене центрального атома углерода в XXIVв другими четырехэлектронными центрами (N^+, Si, CH^+) C_{4v}-формы отвечают локальным минимумам, но при переходе к другим центрам (O, NH, S) структуры с C_{4v}-симметрией теряют устойчивость.

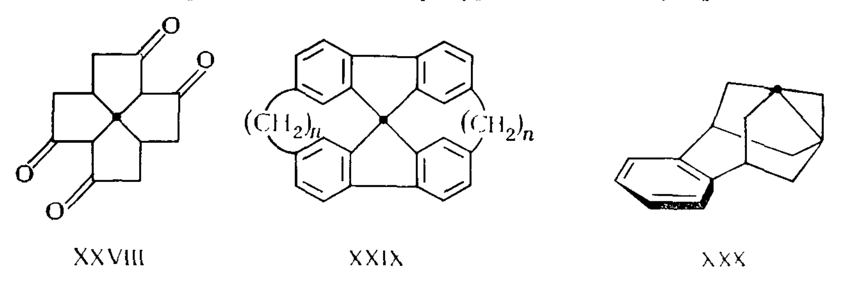


Можно ли рассматривать производные фенестранового типа как перспективные структуры для закрепления в них пирамидального тетракоординированного атома C? Авторы [10] считают, что структуры XXIVб, в обладают для этого слишком высокой энергией напряжения. Нужно отметить, однако, что энергии напряжения для многих каркасных углеводородов, например, тетраэдрана (611 кДж/моль), призмана (594 кДж/моль), мало отличаются от данных для [4.4.4.4]фенестрана.

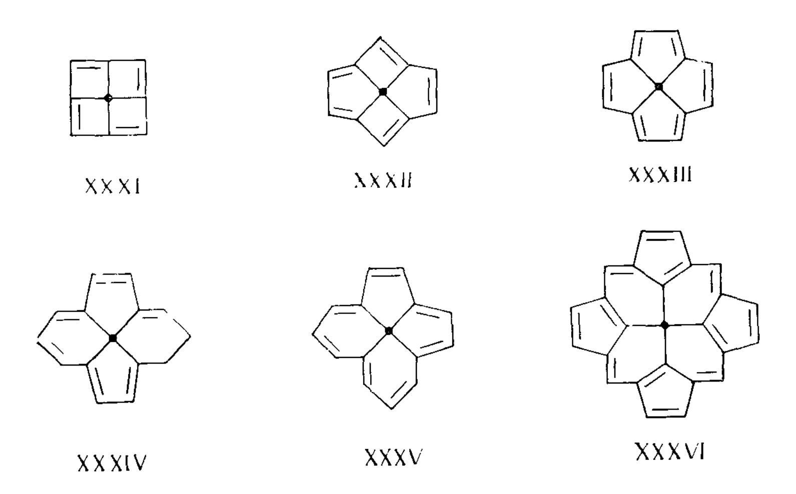
Понижения энергии напряжения можно достичь либо элиминированием одного из циклобутановых колец [4.4.4.4]фенестрана, как это реализовано в недавно синтезированном трицикло[4.2.0.0^{1,4}]октане XXVI [84], либо увеличением размера фенестрановых циклов. Уайберг с сотр. [84], используя схему метода молекулярной механики, рассчитали, что конформация XXIVб [4.4.4.4]фенестрана более напряжена по сравнению с XXVI на 385 кДж/моль, а по сравнению с аналогичной конформацией [5.4.4.4]фенестрана XXVII — на 305,6 кДж/моль.

Интересно, что наибольший рассчитанный тетраэдрический угол центрального атома углерода в XXVII составляет всего 124°, поэтому следует ожидать, что в высших фенестранах будут реализованы лишь нормальные, хотя и уплощенные, конфигурации связей центрального атома углерода. Постановка задачи синтеза соединений или обнаружения термически достижимых переходных состояний с плоским или пирамидальным атомом углерода вызвала волну активности у химиков — синтетиков пока, главным образом, в направлении искусного молекулярного дизайна полициклических каркасных структур. Осуществлен синтез первого представителя циклопентаноидных насыщенных систем тетрацикло[5.5.1.0^{4,13}0^{10,13}]тридекантетраона XXVIII [85], для которого предложено название стауран (от

греческого корня *stauros* — крест), синтез и исследование серии бензпроизводных [5.5.5.5]фенестранов [86], веспиренов XXIX [87], а также каркасного углеводорода XXX, в котором для четвертичных атомов углерода циклопропанового кольца предполагается пирамидальная конфигурация связей [88]:



В рассмотренных выше фенестрановых соединениях связи с центральным тетракоординированным атомом углерода входят в сравнительно конформационно подвижные насыщенные циклы. Хоффманн [4, 42] обратил внимание на группу ненасыщенных фенестранов типа XXXI — XXXVI (удвоенных спираренов), в которых можно ожидать проявления кумулятивного эффекта пространственного вынуждения плоской координации углеродного атома и ее электронной стабилизации за счет π-делокализации неподеленной электронной пары:



С помощью расчетов по РМХ было показано, что в соединениях XXXIV—XXXVI с [14] и [16]анnуленовыми периметрами образуются замкнутые π-электронные оболочки, как и в ряде ароматических соединений, и достигается значительное разделение уровней граничных МО π-типа. Структуры XXXI—XXXIII

не удовлетворяют указанным критериям стабильности. В отношении структуры XXXIII этот вывод был пересмотрен авторами [89]. Они, применив простой метод Хюккеля, рассчитали энергии делокализации для серии структур, образованных при внедрении углеродного атома в центре [*n*]аннуленового кольца, и нашли, что наибольшая энергия делокализации соответствует структуре с $n=12$, т. е. как раз структуре XXXIII. Основываясь на этом результате, авторы [89] приступили к синтезу углеводорода XXXIII и его тетрагидропроизводного (подходящим предшественником служит стауран XXVIII) и осуществили ряд превращений, приближающих к целевым соединениям.

Однако более вероятно, что углеводород XXXIII будет обладать деформированной тетраэдрической, а не плоской конфигурацией связей центрального атома углерода. Об этом свидетельствуют детальные расчеты серии спираренов, осуществленные недавно методами MINDO/3 [90] и MNDO [91]. Было найдено, что устойчивой формой тетрацикло[5.5.1.$0^{4,13}0^{10,13}$]тридекагексаена XXXIII является структура с D_{2d}-симметрией с почти предельно (см. [18]) уплощенным тетраэдрическим атомом углерода (валентный угол 139,8°) и сильной альтернацией периферических связей:

$\Delta H_{обр} = 848$ кДж/моль

Последнее обстоятельство свидетельствует об ожидаемом олефиновом характере спирарена XXXIII и, следовательно, о его повышенной реакционной способности, что вместе с высоким значением теплоты образования указывает на крайнюю лабильность этого соединения.

Аналогичные тетраэдрические искажения предсказаны расчетами [90, 91] и для высших спираренов XXXIV, XXXV. Интересно отметить, что для плоской структуры XXXIII эти рас-

четы в согласии с анализом [42] указывают на предпочтительность триплетного электронного состояния по сравнению с синглетным.

Хотя приведенные расчетные оценки и разочаровывают, они, по-видимому, не приостановят экспериментальный поиск напряженных структур с пространственным вынуждением плоской или пирамидальной конфигурации связей тетракоординированного атома углерода в ряду соединений фенестранового типа. Так, Винберг привел убедительные доводы в пользу того, что бензаннелирование и введение фенильных групп в ядро спирарена XXXIII должно создать серьезные препятствия для D_{2d}-структуры и способствовать ее уплощению в производном XXXVII, схема синтеза которого намечена в работах [86]. Еще одним кандидатом в структуры с плоским тетракоординированным углеродом является и бензо[*d*]нафталиниевый катион XXXVIII [92]:

XXXVII XXXVIII

Остановимся на еще одном интересном типе трехмерных каркасных структур общего типа XXXIX, получивших название [*m.n.p.q*]пэддланы [93—95] (от англ. *paddle* — лопасть гребного колеса)

$(CH_2)_m$ $(CH_2)_n$ $(CH_2)_p$ $(CH_2)_q$

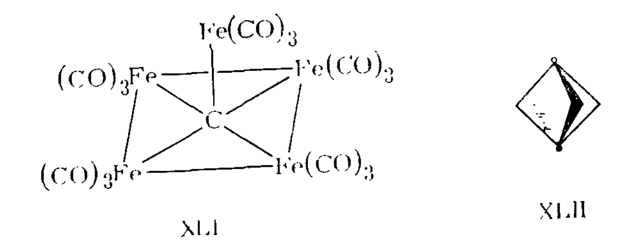
XXXIX XL XLa

Из известных к настоящему времени пэддланов [93] нет ни одного, который не содержал хотя бы один цикл большого размера ($m=8\div12$), позволяющий осевым углеродным атомам достигать тетраэдрической конфигурации. Между тем для низших

пэддланов резонно ожидать пространственно вынужденной пирамидальной конфигурации для указанных центров [93, 96], например XL для [2.2.2.2]пэддлана. Как ни удивительно на первый взгляд, расчеты [10] этого соединения, проведенные методами MINDO и MNDO, показали, что энергетический минимум отвечает структуре XLa с D_{4h}-симметрией, т. е. с двумя плоскими углеродными атомами, сближенными до расстояния 0,156 нм, обычного для ординарной связи С—С. Причина этого состоит, очевидно, в перекрывании p_z-орбиталей плоских углеродных атомов (см. рис. 7.1), ведущем к эффективному связыванию.

Рассчитанная теплота образования [2.2.2.2]пэддлана слишком велика для углеводорода (1268 кДж/моль), поэтому структура XL вряд ли может служить подходящим проектом для синтетической реализации соединения с плоским углеродным атомом. Однако необычные характеристики этой структуры представляют значительный теоретический интерес. Как отметили авторы [10], пирамидальная пентакоординация углеродных атомов в XLa аналогична конфигурации, в которой находится атом углерода в карбидкарбонильном кластере XLI (группы $Fe(CO)_3$ изолобальны [97] CH^+). Природа связывания в XLa может быть интерпретирована как πσ—πσ-взаимодействие двух тетраметиленметановых фрагментов. Как показано ранее [74, 98, 99], такое взаимодействие хорошо объясняет основные черты электронного строения и стабилизации широкой серии каркасных структур.

Для первого члена ряда пэддланов — [1.1.1.1]пэддлана



XLI XLII

XLII расчеты [100] методом MINDO/3 свидетельствуют о наличии минимума полной энергии, правда, энергия напряжения (1415 кДж/моль) рекордно высокая для нейтрального C_6-углеводорода. Обращают на себя внимание структурные параметры XLII. Расстояние между вершинными атомами углерода в XLII составляет 0,211 нм, а между соседними валентно не связанными атомами углерода метиленовых групп составляет всего 0,177 нм, что меньше самого малого экспериментально установленного расстояния между атомами углерода, не связанными ковалентной связью (0,1845 нм) в бицикло[1.1.1]пентане [101]).

Ряд неудачных попыток синтезировать производные низших пэддланов (см. [93)]) подтверждают неустойчивость этих со-

14—1462

единений. Сейчас слово, по-видимому, за теоретиками, которые должны предсказать, каковы минимальные размеры отдельных циклов в структуре XXXIX, при которых еще сохраняется пирамидальная конфигурация связей вершинных атомов углерода при достаточном снижении энергии напряжения структуры, делающим возможным ее экспериментальную реализацию

Особый интерес к пэддланам связан с тем, что они, по-видимому, являются наиболее подходящими структурами для выявления нового типа хиральности, обусловленного особенностями пирамидальной формы как нового хирального элемента [102] в молекулах органических соединений При этом типе хиральности, который предложено [86] именовать пирамидальной хиральностью, оптической активностью могут обладать структуры с двумя одинаковыми заместителями при пирамидальном углеродном атоме типа CX_2YZ Это обстоятельство могло бы служить изящным экспериментальным доказательством нететраэдрической конфигурации связей вершинных атомов в подходящих структурах пэддланов

7.5. ПЛОСКИЕ И ПИРАМИДАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ С ТЕТРАКООРДИНИРОВАННЫМИ АТОМАМИ ДРУГИХ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Если вместо атома углерода центром координации четырех соседних групп является другой атом или ион непереходного элемента (Be^{2-}, B^-, N^+ или Al^-, Si, P:) с изоэлектронной валентной оболочкой, то такие восьмиэлектронные узлы всегда обладают тетраэдрической структурой [11, 103] Однако энергетическая «щель» между тетраэдрической и нететраэдрической формами у ряда соединений этого типа значительно ниже таковой у производных углерода

Так, энантиомеризация тетракоординированных борных хелатов XLIII, протекающая по механизму диагонального твиста с переходом через плоскую форму XLIV с потерей хиральности структуры (что регистрируется методом динамического ЯМР по температурной зависимости сигналов диастереотопных метильных групп изопропильного остатка) требует преодоления энергетического барьера всего в 84—92 кДж/моль [104]:

XLIII (R) ⇄ XLIV ⇄ XLIII (S)

Близкие значения активационных барьеров, характеризующие разность энергий тетраэдрической и плоской форм, получены тем же методом и для аналогичных бисхелатов тетракоординированного бериллия [105, 106], причем специальными исследованиями [107, 108] установлен внутримолекулярный тип реакции без разрыва связей в хелатированных структурах XLIII.

Причины столь значительной стабилизации плоских структур тетракоординированных атомов бора и бериллия можно выявить на основании результатов расчетов относительных энергий серии восьмиэлектронных гибридов 2-го и 3-го периодов для различных геометрических форм и электронных состояний, выполненных недавно Шлейером с сотр. [17] с использованием расширенного базиса типа STO-6-31G^* и учетом корреляционных поправок. Эти результаты иллюстрирует рис. 7.5.

Из данных расчетов следует, что относительная устойчивость C_{4v} и D_{4h}-структур зависит от электроотрицательности центрального атома: для CH_4, NH_4^+ и PH_4^+ предпочтительной является пирамидальная C_{4v}-форма, тогда как для BH_4^-, AlH_4^-, SiH_4 значительно более выгодна плоская D_{4h}-структура. При

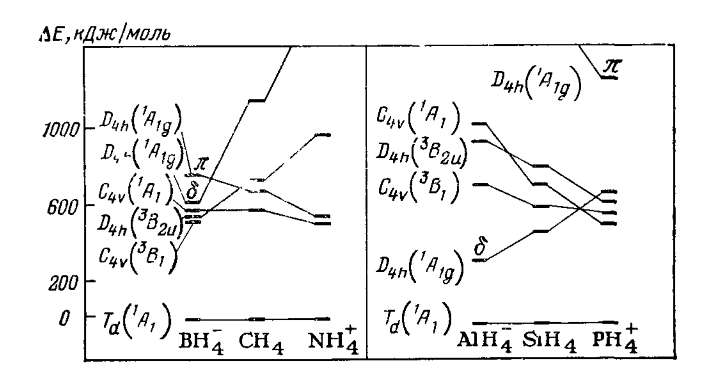


Рис 7.5 Относительные энергии восьмиэлектронных гидридов AH_4 в тетраэдрической (T_d), плоской (D_{4h}) и пирамидальной (C_{4v}) формах, рассчитанные методом *ab initio* [17]

этом для AlH^-_4 энергия последней относительно устойчивой тетраэдрической конфигурации равна всего 319 кДж/моль.

Особенно существенно то обстоятельство, что для указанных двух групп гидридов происходит обращение порядка расположения граничных МО. Для NH^+_4 как в плоской, так и в пирамидальной форме, и для PH^+_4 в пирамидальной форме сохраняется та же последовательность орбитальных уровней, что и приведенная на рис. 7.1 для CH_4. Плоский метан имеет ВЗМО π-типа с a_{2u}-симметрией. Однако в плоских BH^-_4, AlH^-_4, SiH_4, PH^+_4 электроотрицательность центрального атома недостаточно велика, чтобы полностью локализовать на нем неподеленную электронную пару, поэтому энергия МО a_{2u} резко возрастает. Роль ВЗМО берет на себя орбиталь b_{1g}, симметрия которой соответствует симметрии *d*-орбиталей, т. е. δ-типа.

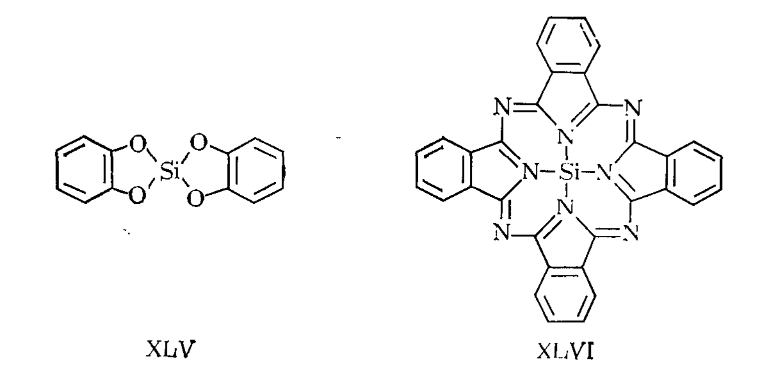
На основании предложенной Дьюаром [109] концепции орбитальной изомерии можно определить структуры с ВЗМО типа a_{2u} и b_{1g} соответственно как π- и δ-лумомеры*. Тогда представленные в форме рис. 7.5 результаты расчетов [17] можно обобщить следующим образом: π-лумомеры предпочитают пирамидальную C_{4v}, а δ-лумомеры плоскую D_{4h}-геометрию. Заселяемость орбиталей δ-типа в тетракоординированных производных переходных элементов с недостроенной *d*-оболочкой является, вероятно, одной из важных причин того, что для таких соединений энергии плоской и тетраэдрической форм весьма близки, это приводит часто к их быстрой интерконверсии [110].

Следствием изменения характера ВЗМО в δ-лумомерах является принципиальное различие в способах стабилизации нететраэдрических структур с данной электронной конфигурацией. Строение ВЗМО b_{1g}-типа (см. рис. 7.1) подсказывает, что для стабилизации D_{4h}(δ)-структур необходимо вводить не π-акцепторные и σ-донорные, как в случае D_{4h}(π)-форм, а, наоборот, мощные π-донорные и σ-акцепторные заместители типа OH, NH_2 или F. В этих случаях можно ожидать не только понижения барьера инверсии через плоское состояние, как отмечено выше для реакций энантиомеризации борных и бериллиевых хелатов, но и даже стабилизации плоской структуры в основном электронном состоянии.

В связи с этим большое внимание привлекло сообщение [111] о результатах рентгеноструктурного исследования бициклического эфира ортокремневой кислоты, для которого, в отличие от аналогичного эфира ортомуравьиной кислоты, была предложена плоская D_{2h}-структура XLV.

---

* От обозначения низкой свободной МО — LUMO (low unoccupied MO). Переход между орбитальными изомерами этого типа требует пересечения граничных орбиталей ВЗМО — НСМО.



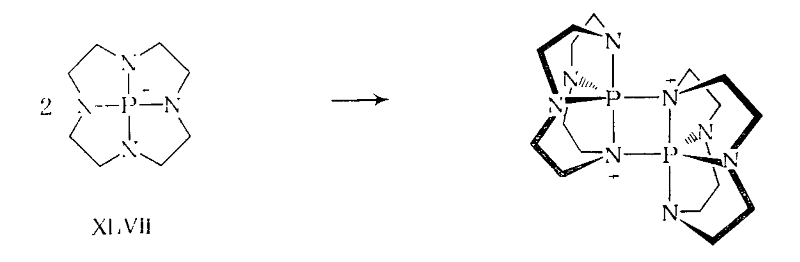
Проведенные после этого сенсационного сообщения о первом производном плоского тетракоординированного кремния расчеты относительной устойчивости тетраэдрической D_{2d}- и плоской D_{2h}-структур XLV [112] по методу MNDO показали, однако, что, хотя энергетическая щель между этими геометрическими изомерами сильно сужается (138 кДж/моль), предпочтительной остается все же D_{2d}-структура. Авторы [112] объяснили расхождение своих расчетных данных с экспериментальным результатом тем, что в кристалле атом кремния приобретает конфигурацию втянутого октаэдра за счет дополнительной координации с донорными центрами из других молекул. Недавно дано более прозаическое объяснение [113]. Оказалось, что интерпретация результатов исследования [111] не является однозначной. Авторам [111] не удалось воспроизвести свои результаты и вновь получить приемлемые кристаллы для окончательного уточнения структуры XLV [114].

И все же производное плоского тетракоординированного кремния уже известно. Это кремниевый фталоцианин XLV, строение которого определенно доказано Алдошиным и др. [115] с помощью полного рентгеноструктурного исследования. Интересно отметить, что строение основного узла XLVI точно воспроизводит структуру спирарена XXXVI, из которого предполагалась стабилизация плоского углеродного атома.

По-видимому, атом кремния более легко, чем атом углерода, приспосабливается к условиям нестандартной геометрии. В частности, структуры с пирамидальным атомом кремния, аналогичные пирамидану XII и катионокарбену XX существенно стабилизированы по сравнению с их углеродными аналогами [60, 68].

Следует заметить в заключение, что рассматриваемые соединения непереходных элементов с нестандартной нететраэдрической конфигурацией связей должны отличаться высокой и необычной реакционной способностью в силу их необычного электронного строения. При этом можно ожидать не только общей

повышенной тенденции к реакциям распада, определяемой большой энергией напряжения, но и проявления реакций нового типа, нехарактерных для нормальных тетраэдрических форм. В качестве одного примера таких реакций можно указать на обнаруженную недавно интересную реакцию димеризации аналога XXVI полициклического фосфониевого иона XLVII, у которого обнаружена пирамидальная C_{2v}-структура [116, 117]:

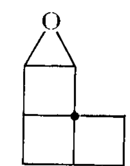


Вообще структуры с плоским и пирамидальным атомом углерода и их аналоги должны (в отличие от их тетраэдрических аналогов) проявлять себя как сильные основания со склонностью к переходу в пентакоординированную форму. Об этом свидетельствует устойчивость их сопряженных кислот — неклассических катионов пирамидального типа [70—74].

*
* *

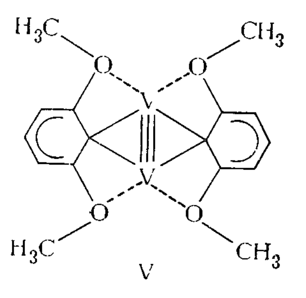
Сделанный выше обзор расчетных и опытных данных о нестандартных конфигурациях связей в производных тетракоординированного углерода и их изоэлектронных аналогах показывает, в каком тесном и эффективном взаимодействии теории и эксперимента развивается это новое интригующее направление исследований. Конечно, скептики могут указать на то, что прогресс в номенклатуре соединений с нететраэдрическим углеродом (фенестраны, пэддланы, пирамидан, стаураны, спирарены и пр.) пока более существен, чем в их синтезе или даже экспериментальном обнаружении. Отражая этот скепсис, редакция нового международного журнала *Journal of Chemical Research*, начавшего издаваться в Лондоне в 1977 г., будучи совершенно уверенной в несостоятельности изучаемой проблемы, напечатала в одном из первых номеров шуточную статью под названием «Первый синтез производного плоского тетракоординированного углерода»:

«Было замечено, что рислинг урожая 1977 года обладает удивительным букетом. Путем экстракции 2000 л этого рислинга было получено 20 мг носителя этого запаха и доказано, что этот продукт имеет структуру



Мы назвали его эпоксидом страсбургена...».

Однако юмор-то был в том, что в этом же году появилось сообщение [55] о действительном синтезе производного плоского тетракоординированного углерода V:



V

Появилось как очередной сигнал о том, что в химии любая структурная догма, какой бы канонизированной она ни казалась, не является абсолютной. История химии, и в частности история стереохимии (см. [1, 102]), знает много примеров того, как изобретательность и искусство химиков-синтетиков способствовали ломке стереотипных представлений о структурных ограничениях.

И в решении рассмотренной выше структурной проблемы главное слово будет принадлежать органическому синтезу, но не традиционного типа, а преимущественно синтезу, основанному на методах фиксации и регистрации реакционноспособных короткоживущих соединений. Прогноз возможностей и путей такого синтеза и составляет одну из главных задач современной квантовой химии.

7.6. ЛИТЕРАТУРА

1. **Быков Г. В.** История стереохимии органических соединений. М., Наука, 1966. 300 с.
2. **Snelders H. A. M.** — J. Chem. Educ., 1974, v. 51, p. 2—7.
3. **Прелог В.** — Усп. химии, 1969, т. 38, с. 952—959.
4. **Hoffmann R., Alder R. G., Wilcox C. F.** — J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 4992—4993.
5. **Wiberg K. B., Ellison G. B.** — Tetrahedron, 1974, v. 30. p. 1573—1578.
6. **Collins J. B. e. a.** — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 5419—5427.

7. **Minkin V. I., Minyaev R. M., Zacharov I. I.** — Chem. Communs., 1977, p. 213—214.
8. **Минкин В. И. и др.** — Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 3—15.
9. **Crans D. C., Snyder J. P.** — J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 7152—7154.
10. **Wurthwein E. U. e. a.** — Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 843—846.
11. **Gimarc B. M.** Molecular Structure and Bonding. The Qualitative Molecular Orbital Approach. New York, Academic Press. 224 p.
12. **Monkhorst H. J.** — Chem. Communs., 1968, p. 1111—1112.
13. **Гурвич Л. В.** и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., Наука, 1974. 352 с.
14. **Флениген М., Коморницки Э., Мак-Ивер Дж.** — В кн.: Полуэмпирические методы расчета электронной структуры, ч. 2. М., Мир, 1980, с. 5.
15. **Дашевский В. Г.** — Усп. химии, 1974, т. 43, с. 491—518.
16. **Lathan W. A. e. a.** — J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 6377—6387.
17. **Krogh-Jespersen M. B. e. a.** — Ibid., 1980, v. 102, p. 2263—2268.
18 **Wiberg K. B., Ellison G. B., Wendoloski J. J.** — Ibid., 1976, v. 98, p. 1212—1218.
19. **Pople J. A., Binkley J. S.** — Mol. Phys, 1975, v. 29, p. 599—611.
20. **Duncan J. L., Mills I. M.** — Spectrochim. Acta, 1964, v. 20, p. 523—528.
21. **Wilkinson G. R., Wilson M. K.** — J. Chem Phys., 1966, v. 44, p. 3867—3875.
22. **Dykstra C. E. e. a.** — Ibid., 1977, v 67, p. 4071—4075.
23. **Stevens R. M.** — Ibid, 1974, v. 61, p. 2086—2090.
24. **Lischka H., Dyszmons V.** — Chem. Phys. Letters, 1973, v. 23, p. 167—169.
25. **Marynick D. S., Dixon D. A.** — Disc. Faraday Soc., 1977, v. 62, p. 47—50.
26. **Dixon D. A., Marynick D. S.** — J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 2860—2865
27. **Marynick D. S., Dixon D. A.** — Ibid., 1978, v. 69, p. 498—504.
28. **Durmaz S., Murrell J. N., Pedlay J. B.** — Chem. Communs., 1972, p. 933—934.
29 **Murrell J. N., Pedlay J. B., Durmaz S.** — J. Chem. Soc Faraday, Trans. 2, 1973, № 9, p. 1370—1380.
30. **Harrison J. F.** — Acc. Chem. Res., 1974, v. 7, p. 378—384
31. **Schaefer H. F.** — The Electronic Structure of Atoms and Molecules. Reading, Massachusetts, Addison, Wesley Publ. Co., 1972. 437 p.
32. **Dewar M. J. S., Thiel W.** — J. Am. Chem Soc., 1977, v. 99, p. 4899, 4907—4917.
33 **Halgren T. A., Lipscomb W. N.** — J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p 1569—1591.
34. **Salem L., Rowland C.** — Angew. Chem, 1972, Bd 84, S. 86—106.
35. **Salem L.** — Science, 1976, v. 191, p. 822; Acc. Chem. Res., 1979, v. 12, p. 87—92.
36. **Пармон В. Н., Кокорин А. И., Жидомиров Г. М.** Стабильные бирадикалы. М., Наука, 1980. 239 с.
37. **Laidig W. D., Schaeffer H. F.** — J Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 5972—5980.
38. **Berson J. A., Pedersen L. D., Carpenter B. K.** — Ibid., 1976, v. 98, p. 122—143.
39. **Baldwin J. E., Carter C. C.** — Ibid, 1978, v. 100, p. 3942—3944.
40. **Hoffmann R.** — Ibid., 1968, v. 90, p. 1475—1485.
41. **Salem L.** — In: The New World of Quantum Chemistry. Dordrecht-Holland, Reidel Publ. Co., p. 24.
42. **Hoffmann R.** — Pure Appl. Chem., 1971, v. 28, p. 181—185.
43. **Pople J. A., Beveridge D. L.** — Approximate Molecular Orbital Theory, New York, McGraw-Hill, 1970. 211 p.
44. **Shanshal M.** — J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1972, v. 2, p. 335—339.
45. **Schoeller W. W.** — Chem. Communs, 1974, p. 872.
46. **Krogh-Jespersen K. e. a.** — J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 4843—4851.
47. **Nilssen E. W., Scanke A.** — J. Organometal. Chem., 1976, v. 116, p. 251—258.
48 **Newman M. D.** — In: Applications of Electronic Structure Theory. New York, Plenum Press, p 223.

49. **Kohler J. H., Lischka H.** — J. Am. Chem. Soc, 1979, v. 101, p. 3479—3486.
50. **Талалаева Т. В., Кочешков К. А.** Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий. Книга 1. М., Наука. 1971. 564 с.
51. **Fraenkel G., Beckenbaugh W. E., Yang P. P.** — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 6878—6880.
52 **Jemmis E. D., Schleyer P. v. R., Pople J. A.** — J. Organometal. Chem., 1978, v. 154, p. 327—331.
53. **Clark T., Schleyer P. v. R., Pople J. A.** — Chem. Communs, 1978, p. 137—138.
54 **Collins J. B., e. a.** — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 3436—3439.
55. **Cotton F. A.. Millar M.** — Ibid., 1977, v. 99, p. 7886—7891.
56. **Chandrasekhar J., Schleyer P. v. R.** — Chem. Communs, 1981, p. 260—261.
57. **Thoennes D., Weiss E.** — Chem. Ber., 1978, Bd. 111, S. 3157—3161.
58. **Muetterties E. L.** — Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 1595—1604.
59. **Salem L.** — Acc. Chem. Res., 1971, v. 4, p. 322—326.
60 **Минкин В. И., Миняев Р. М.** — Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 225—234.
61 **Миняев Р. М., Минкин В. И.** — Там же, 1982, т. 18, с. 2009—2017.
62. **Schulman J. M., Venanzi T. J.** — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p 4739—4745.
63. **Greenberg A., Liebman J. F.** Strained Organic Molecules. New York, Academic Press. 1978. 406 p.
64. **Maier G. e. a.** — Angew. Chem, 1978, Bd. 90, S. 552—555.
65. **Миняев Р. М. и др.** — Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 2009—2016.
66. **Jefford C. W., De los Heros V.** — Tetrahedron Lett., 1980, v. 21, p. 913—916.
67. **Castenmiller W. A. M., Buck H. M.** — Rec. J. Roy. Neth Chem. Soc., 1977, v. 96, p. 207—213.
68. **Krogh-Jespersen K., Chandrasekhar J., Schleyer P. v. R.** — J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 1608—1614.
69. **Jutzi P. e. a.** — Chem. Ber., 1980, 113, S. 757—762.
70. **Stohrer W. D., Hoffmann R.** — J. Am Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 1661—1668.
71. **Masamune S.** — Pure Appl Chem., 1975, v. 44, p. 861—884.
72. **Hogeveen H., Kwant P. W.** — Acc. Chem. Res., 1975, v. 8, p. 413—417.
73. **Минкин В. И., Миняев Р. М.** — Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1980, вып. 3, с. 87—95.
74. **Минкин В. И., Миняев Р. М.** — Усп. химии, 1982, т. 51, с. 586—624.
75. **Минкин В. И., Миняев Р. М.** — Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 1337—1341.
76. **Миняев Р. М. и др.** — Там же, 1982, т. 18, с. 3—9.
77. **Thompson R., Grimes J.** — J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 6677—6679.
78. **Liebman J. F., Greenberg A.** — Chem Rev., 1976, v. 76, p. 311—366.
79. **Georgian V., Saltzman M.** — Tetrahedron Lett., 1972, p. 4315—4317.
80. **Richman J. E., Simmons H. E.** — Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 1769—1774.
81. **Минкин В. И., Миняев Р. М., Натанзон В. И.** — Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 673—681.
82 **Binsch G., Eliel E. L., Kessler H.** — Angew. Chem., 1971, Bd. 83, S. 618—619.
83. **Миняев Р. М., Натанзон В. И.** — Изв. СКНЦ ВШ (естеств. н.), 1980, № 4, с. 55—57.
84 **Wiberg K. B. e. a.** — J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 7467—7475.
85 **Mitschka R., Cook J. M., Weiss U.** — Ibid, 1978, v. 100, p. 3913—3917.
86. **Hoeve W. T., Wynberg H.** — J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 2925, 2930—2937.
87. **Haas G., Prelog V.** — Helv. Chim. Acta, 1969, v. 52, p. 1202—1218.
88. **Duddeck H., Klein H.** — Tetrahedron Lett, 1976, p. 1817—1820.
89. **Keese R., Pfenninger A., Roesle A.** — Helv. Chim. Acta, 1979, v. 62, p. 326—329.
90. **Bohm M. C., Gleiter R., Schang P.** — Tetrahedron Lett., 1979, p. 2575—2578.
91. **Chandrasekhar J., Wurthwein E. U., Schleyer P. v. R.** — Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 921—927.

92. **Wilcox Jr. C. F., Grantham G. D.** — J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 1974—1979.
93. См. [63], p. 366—369.
94. **Hahn E., Bohm H., Ginsburg D.** — Tetrahedron Lett., 1973, p. 507—510.
95. **Wynberg H., Hulshof L. A.** — Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 1775—1782.
96. **Wiberg K. B., O'Donnell M. J.** — J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 6660—6666.
97. **Lauher J. M., e. a.** Ibid., 1976, v. 98, p. 3219—3224.
98. **Lipkowitz K. B.** — Ibid., 1978, v. 100, p. 7535—7539.
99. **Минкин В. И., Миняев Р. М.** — Ж. орг. химии, 1981, т. 17, с. 221—232.
100. **Миняев Р. М., Минкин В. И.** — Там же, 1983.
101. **Chiang J. F., Bauer S. H.** — J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 1614—1617.
102. **Соколов В. И.** — В кн.: Введение в теоретическую стереохимию. М., Наука, 1979, гл. 2.
103. **Гиллеспи В.** Геометрия молекул. М., Мир, 1975. 278 с.
104. **Korobov M. S. e. a.** — Chem. Communs, 1982, p. 169—170.
105. **Ниворожкин Л. Е. и др.** — Коорд. химия, 1979, т. 5, с. 508—514.
106. **Bottino F. A., Recca A., Finocchiaro P.** — J. Organometal. Chem., 1978, v. 160, p. 373—376.
107. **Минкин В. И. и др.** — Коорд. химия, 1977, т. 3, с. 174—182.
108. **Ниворожкин Л. Е. и др.** — ДАН СССР, 1981, т. 260, с. 1176—1179.
109. **Dewar M. J. S., Kirschner S., Kollmar H. W.** — J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 5240—5245.
110. **Holm R. H.** — In: Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, p. 317, New York, Academic Press, 1975.
111. **Meyer H., Nagorsen G.** — Angew Chem., 1979, Bd. 91, S. 587—588.
112 **Wurthwein E. U., Schleyer P. v. R.** — Ibid., 1979, Bd. 91, S. 588—590.
113. **Dunitz J. D.** — Angew. Chem. Int. Ed, 1980, v. 19, p. 1034
114. **Nagorsen G., Meyer H.** — Ibid., p. 1034—1035.
115. **Алдошин С. М. и др.** Коорд. химия, 1980, т. 6, с. 936—944.
116. **Richman J. E., Day R. O., Holmes R. R.** — J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 3955.
117. **Richman J. E., Gupta O. D., Flay R. B.** — Ibid., 1981, v. 103, p. 1291—1292.
118. **D'Haye A. B., Heff E., Hashiji G.** — Journal Chem. Res. (Synopsis), 1977, № 9.

THE NON-TETRAHEDRAL TETRACOORDINATED CARBON ATOM

V. I. Minkin and R. M. Minyaev

Summary

The problem of stabilization of planar and pyramidal configurations of the tetracoordinated carbon atom is considered in detail and both theoretical and experimental approaches are reviewed.

Qualitative molecular orbital arguments and direct quantum mechanical calculations predict a strong decrease in the energy gap between tetrahedral and planar structures in the case of methane derivatives containing σ-donor and π-acceptor substituents.

A steric enforcement of planar or pyramidal bond configurations of the tetracoordinated carbon atom is also discussed. A variety of highly strained hydrocarbons for which such configurations are conceivable including fenestranes, paddlanes, pyramidane, stauranes, vespirenes and many others are considered. Quantum mechanical calculations and some synthetical approaches to the above mentioned structures are described.

It is shown that thermally accessable intermediate or transition state structures possessing planar bond configurations of the central non-transition element atom (boron, silicon, berillium) can be achieved and the reasons are explained from the orbital sequence point of view.

The results received demonstrate clearly the high efficiency and fruitfulness of a combined theoretical and experimental approach to the new intriguing structural problem.

ТЕМАТИКА ОБЗОРОВ

опубликованных в 1980, 1982 и 1983 годах
в книгах ежегодника «Физическая химия. Современные проблемы»

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Современные проблемы 1983

Под общей ред. акад. **Я. М. Колотыркина**

Редактор
Г. И. БЕЛАН
Художественный редактор
Н. В. НОСОВ
Технический редактор
Л. А. МОЛОДЦОВА
Корректор
М. В. ЧЕРНИХОВСКАЯ

ИБ № 1712

Сдано в наб. 06.07.83.
Подп. в печ. 02.11.83. Т-20646.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆.
Бумага книжно-журнальная.
Гарнитура литературная.
Печать высокая.
Усл. печ. л. 14.
Усл. кр.-отт. 14.
Уч.-изд. л. 14,91.
Тираж 3900 экз.
Зак. № 1462.
Цена 2 р. 60 к.
Изд. № 2790.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». 107076, Москва, Стромынка, 13.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

Готовится к печати

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Ежегодник под редакцией академика **Я. М. Колотыркина**
Москва, Химия, 1984

Четвертая книга ежегодного издания знакомит читателя — научного работника, преподавателя вуза, специалиста химической промышленности — с достижениями физической химии в области строения веществ, термодинамики и кинетики.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Решеточные модели жидкостей и растворов — Н. А. Смирнова
2. Структура воды — Г. Г. Маленков
3. Термодинамика жидкокристаллических систем — А. Г. Морачевский, Е. П. Соколова
4. Расчеты фазовых и химических равновесий в сложных системах — Г. Ф. Воронин
5. Радиационно-химические процессы в твердой фазе — С. Я. Пшежецкий, Л. И. Трахтенберг
6. Кинетика реакций под давлением в конденсированной фазе — В. М. Жулин
7. Влияние поверхностных структурных превращений твердого тела на гетерогенные физико-химические процессы — И. А. Мясников

Книгу можно заказать предварительно, еще до выхода ее из печати, через местные книжные магазины, распространяющие научно-техническую литературу, или через отделы «Книга — почтой» следующих магазинов: 103050, Москва, ул. Медведева, 1, магазин № 8 «Книга — почтой»; 198147, Ленинград, Московский пр., 54, магазин № 21 «Книга — почтой».

Индивидуальные покупатели оформляют заказы на почтовых открытках с указанием своего адреса, а учреждения и предприятия — гарантийными письмами.

Рекомендуем своевременно оформить заказ.

Издательство «Химия»

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

В 1984 году в издательстве «Химия»
по физической химии выйдут следующие книги:

Булатов Н. К., Лундин А. Б. **Термодинамика необратимых физико-химических процессов** 20 л., 3 р. 30 к.

Книга предназначена для химиков и физикохимиков — инженеров и научных работников, может быть полезна преподавателям, аспирантам и студентам старших курсов химических и химико-технологических вузов.

Лущейкин Г. А. **Полимерные электреты.** 13 л., 2 р.

Издание предназначено для научных и инженерно-технических работников, занимающихся физикой и химией полимеров и физикой твердого тела, применением электретов и пьезоэлектриков в радиотехнике, радиоэлектронике, акустике. Полезно преподавателям, аспирантам и студентам вузов.

Мяздриков О. А. **Электродинамическое псевдоожижение дисперсных систем.** 12 л., 1 р. 80 к.

Книга рассчитана на научных и инженерно-технических работников химической и других отраслей промышленности, связанных с разработкой, проектированием и эксплуатацией аппаратов, процессы в которых ведутся в псевдоожиженном слое.

Шульц М. М., Писаревский А. М., Полозова И. П. **Измерение окислительного потенциала.** 10 л., 1 р. 50 к.

Издание предназначено химикам-аналитикам, физико-химикам. Полезна также студентам и преподавателям вузов соответствующих специальностей.